ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

147. BAND, 6. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Nikolai Schilow und *Konstantin Tschmutow*, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIX. Ergänzende Versuche über „gasfreie" Kohle als Adsorbent. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 4. 30.)

J. R. Katz und *J. C. Derksen*, Abhandlungen über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel als Quellungsmittel. III. Celluloids, welche andere cyclische Ketone als Campher als Gelatiniermittel haben. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 5. 30.)

Erich Heymann und *Erich Friedländer*, Über den Dispersitätsgrad der Lösungen von Cadmium in Cadmiumchlorid („Pyrosole"). (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 5. 30.)

E. Abel, H. Schmid und *E. Römer*, Kinetik der salpetrigen Säure. VII. Geschwindigkeit und Temperatur. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 5. 30.)

H. Schmid, Physikalische Messungen an kurzlebigen Zwischenprodukten. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 30.)

Erich Thilo, Untersuchungen über die Lösungen von Calciumphosphaten in schwefliger Säure. I. Das Verhalten der Lösungen von Calciumphosphaten in schwefliger Säure gegen Stickstoff; ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Reaktionen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 30.)

K. P. Miščenko und *S. J. Tscherbov*, Die Auffassung der Dampfdruckuntersuchungen an den Systemen „Wasser—Essigsäure" und „Essigsäure—Essigsäureanhydrid" als Untersuchung des Gesamtsystems „Wasser—Essigsäureanhydrid". (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 5. 30.)

H. Sachse und *R. Haase*, Die magnetischen Umwandlungen des regulären Ferrioxyds. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 5. 30.)

H. Lachs und *Joseph Biczyk*, Das elektrokinetische Potential nach der Methode der Strömungspotentiale. (Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. 5. 30.)

R. O. Herzog, Zur kinetischen Theorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten. (Eingegangen am 12. 5. 30.)

F. Tödt, Zur Lokalstrom-Theorie der Korrosion und Passivität. (Eingegangen am 14. 5. 30.)

E. Berl und *H. Umstätter*, Über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Celluloselösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 5. 30.)

Dunkelfeldmikroskopie dünnster Filme auf Flüssigkeitsoberflächen.

Von

Hans Zocher und Fritz Stiebel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 30.)

Die monomolekularen Schichten organischer Stoffe auf Wasser wurden unter verschiedenen Bedingunden bei Dunkelfeldbeleuchtung mikroskopisch untersucht. Ausserdem wurden eine Anzahl von Druck-Oberflächenkurven neu aufgenommen.

I.

Bringt man auf eine hinreichend grosse, gut gereinigte Wasseroberfläche, etwa in einer photographischen Schale, eine geringe Menge der Lösung einer höheren Fettsäure in flüchtigem organischen Lösungsmittel, so breitet sich die Lösung aus, und nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine dünne Haut, ein Film der Substanz. Dieser Film besteht, wenn die Mengen- bzw. Oberflächenverhältnisse richtig gewählt sind, aus nur einer Moleküllage, und zwar sind in ihm alle Moleküle parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche orientiert. Sowohl LANGMUIR[1]) als auch HARKINS[2]) erklären dies durch die orientierende Wirkung des Wassers, welches auf die hydrophile $COOH$-Gruppe eine Anziehung ausübt, während die CH_2-Ketten sich gegenseitig anziehen. Auf die gleiche Weise erhält man Filme einer grossen Zahl von Derivaten der Fett- und Ölsäurereihe. Sind die Substanzen flüssig, wie die Ölsäure selbst, so kann man einfach an einem Glasfaden eine Spur der Substanz mit der Wasseroberfläche in Berührung bringen; der Film bildet sich dann von selbst durch die Differenz der Oberflächenspannungen.

Während diese Methode hauptsächlich von DEVAUX[3]), HARKINS[2]), HARDY[4]), LANGMUIR[1]), MARCELIN[5]) und ADAM[6]) für die genannten

[1]) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. Coll. Symp. Monogr. **3**, 48. 1925. [2]) HARKINS, J. Am. chem. Soc. **39**, 354. 1917. [3]) DEVAUX, Ann. Rep. Smithsonian Institute **1913**, 261. [4]) HARDY, Pr. Roy. Soc. (A) **86**, 610, 634. 1912. **88**, 303. 1913. [5]) MARCELIN, Ann. Physique (9) **1**, 19. 1914. (10) **4**, 459. 1925. [6]) ADAM und Mitarbeiter, Pr. Roy. Soc. (A) **99**ff. J. physical Chem. **29**, 87. 1925.

Stoffe benutzt wurde, gelang es GORTER und GRENDEL[1]) Seifen und Eiweisskörper aus wässerigen Emulsionen bzw. Lösungen durch horizontales Ausblasen aus einer Kapillarpipette befriedigend auszubreiten.

Die Struktur der Filme der Substanzen der aliphatischen Reihe wurde durch die Ergebnisse der Untersuchungsmethode von LANGMUIR und die genauen Messungen von ADAM aufgeklärt. LANGMUIR mass als erster nicht mehr die Erniedrigung der Oberflächenspannung, die durch die „Verschmutzung" der Oberflächen eintritt, was zuerst A. POCKELS[2]) und RAYLEIGH[3]) quantitativ untersucht hatten, sondern er mass mit Hilfe einer besonders konstruierten Waage und durch Begrenzung des Films mittels eines verschiebbaren Glas- oder Messingstreifens den in der Wasseroberfläche durch den Film seitlich ausgeübten Druck (in Dyn/cm), bzw. die Kompressibilität des Films bei steigendem Druck. Dieser Druck ist dann die Differenz der Oberflächenspannungen zwischen der freien und der bedeckten Oberfläche. Es ergab sich für alle sich überhaupt ausbreitenden Substanzen mit einer bis vier Kohlenstoffketten, dass bei Extrapolation der Druck-Oberflächenkurve auf den Druck Null die pro Kette eingenommene Fläche bei gleichen Bedingungen immer gleich ist, unabhängig davon, ob Verbindungen mit kürzerer oder längerer Kette untersucht wurden. Geringe Unterschiede ergeben sich nur dann, wenn die polaren Gruppen besonders voluminös sind (wie $-CHBr-COOH$ oder $-C_6H_4-COOH$) und daher dichteste Packung der Ketten verhindern, doch sind dann bei homologen Reihen die Ergebnisse unter sich übereinstimmend. Hierbei ist es ohne Einfluss, ob der Film fest oder flüssig ist.

Die Form der Kurve, die LANGMUIR und ADAM erhalten, wenn sie die Fläche pro Molekül (in $Å^2 = 10^{-16}$ cm^2) als Abszisse, die Drucke (in Dyn/cm) als Ordinate auftragen, ist für die verschiedenen Filme dieselbe und ein wesentliches Kriterium für die Exaktheit des Versuchs.

ADAM unterscheidet den kondensierten, den ausgedehnten (expanded) und den gasförmigen Zustand der Filme. Im kondensierten Zustand liegen die Moleküle wirklich in dichtester Packung, die Kompressibilität ist daher gering, und die Kurve für bestgereinigte Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, ist nahezu eine lotrechte Gerade. Der Querschnitt des Palmitinsäuremoleküls senkrecht zur CH_2-Kette, der sich aus der insgesamt eingenommenen Fläche durch Division durch die bekannte Zahl der angewandten Moleküle errechnet, ergibt sich hieraus zu rund 21 $Å^2$. Die Dicke des Films (das ist auch die Länge der Palmitinsäure) kann man unter der Annahme einer Dichte wie im Kristall zu 19 bis 20 Å berechnen. Dies stimmt

[1]) GORTER und GRENDEL, Bioch. Z. **192**, 431. 1928. **201**, 391. 1928. [2]) AGNES POCKELS, Nature **43**, 437. 1891. [3]) RAYLEIGH, Pr. Roy. Soc. (A) **48**, 127. 1890. Phil. Mag. **48**, 331. 1899.

gut mit den röntgenographischen Bestimmungen überein, bei denen MÜLLER[1]) eine Periode von 34 Å für Palmitinsäurekristalle gefunden hat. In diesen stehen nach GARNER und RANDALL[2]) die Moleküle unter einem Winkel von 55° zur Schichtebene. Die Länge der Moleküle ist danach $\frac{34}{2 \cdot \sin 55^\circ}$ = etwa 21 Å. Diese Übereinstimmung macht wahrscheinlich, dass die gegenseitige Lagerung der Moleküle entsprechend der LANGMUIRschen Vorstellung nicht die gleiche wie im Kristall ist, der Film also nicht sozusagen eine einzelne Kristallnetzebene darstellt.

Im ausgedehnten Zustand befinden sich bei gewöhnlicher Temperatur die Filme der kürzeren Fettsäuren oder die ungesättigten Verbindungen, während die anderen Filme durch Temperaturerhöhung oder auch p_H-Erniedrigung (Ansäuern mit HCl) in diesen Zustand verwandelt werden können. Hier ergeben sich bedeutend grössere Werte für die Fläche pro Molekül, die Kompressibilität ist erheblich, und die Kurven ähneln weitgehend einer $p \cdot v =$ const-Kurve eines Gases. Ein einwandfreier Beweis für irgendeine der speziellen Annahmen über die Molekülagerung im expandierten Zustand ist noch nicht erbracht. LANGMUIR[3]) und GARNER[4]) vermuten, dass die Moleküle hier durch thermische Bewegung mehr Raum als im kondensierten Zustand beanspruchen, wobei sie gegen die Vertikale geneigt sind und um einen Kegelmantel schwingen, dessen festliegende Spitze im Wasser von der polaren Gruppe gebildet wird.

Im gasförmigen Zustand bei einer Fläche pro Kette von weit über 100 Å² und vor eigentlicher Kompression liegen wahrscheinlich alle Moleküle flach in der Oberfläche des Wassers, sind wie Gasmoleküle in lebhafter Bewegung, frei und unabhängig voneinander und üben auf die Waage einen bestimmten zweidimensionalen Gasdruck aus[5]).

II.

Ganz allgemein wird bei der theoretischen Auslegung dieser Versuchsergebnisse die Voraussetzung gemacht, dass der Film absolut homogen ist und nicht aus Schollen verschiedener Dicke besteht, oder etwa aus einem spinnwebeartigem Netz, eine Möglichkeit, die PERRIN[6]) erörtert. Bisher wurde diese Voraussetzung absoluter Homogenität mit den experimentell verfügbaren Mitteln von den genannten Autoren nicht besonders geprüft. Nur KEENAN[7]) bemerkt in seiner während der Ausführung unserer Versuche erschienenen Publikation, dass der Film zusammenhängend sein müsse, falls seine Dicke als ein Mass für eine der Moleküldimensionen betrachtet werden darf; er will dies durch Feststellung der eventuellen Porosität prüfen, gibt jedoch nicht an, nach welcher Methode. Auch über die Vorgänge beim

[1]) MÜLLER, J. chem. Soc. London **123**, 2043. 1923. [2]) GARNER und RANDALL, J. chem. Soc. London **125**, 881. 1924. [3]) LANGMUIR, Coll. Symp. Monogr. **3**, 72. [4]) GARNER, Trans. Farad. Soc. **22**, 498. 1926. [5]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **110**, 423. 1926. (A) **112**, 362. 1926. [6]) PERRIN-LOTTERMOSER, Die Atome, S. 47. Dresden 1920. [7]) KEENAN, Koll. Z. **47**, 289. 1929.

Bruch des Films bei allzu hohen Drucken, bevor er makroskopisch sichtbar wird, bestehen nur Vermutungen ohne sichere Anhaltspunkte. So wird teilweise angenommen, dass ganz regelmässig nach Bruch des unimolekularen Films sich ein bimolekularer bildet, indem bei allzu hohem Druck einzelne Moleküle aus dem ursprünglichen Film in eine darüber befindliche Ebene springen. Uns erscheint dies jedoch zweifelhaft, da bei der ziemlich hohen Kohäsion zwischen den CH_2-Ketten, die ja mit als filmbildende Kraft angesehen wird, ein Herausreissen eines Moleküls ohne weitgehende Zerstörung der Struktur unwahrscheinlich ist.

In den hier vorliegenden Versuchen werden daher, wie in einer kurzen Notiz[1]) schon mitgeteilt, einige der in den genannten Arbeiten untersuchten Filme im Dunkelfeld (Ultramikroskop) in verschiedenem Kompressionszustand beobachtet. Ausserdem haben wir die Untersuchung auf Eiweisskörper ausgedehnt, über deren Ausbreitung Gorter und Grendel[2]) berichten, sowie auf Cellulose [Katz und Samwell[3])]; ferner auf Kautschuk, und schliesslich versuchten wir noch die Ausbreitung einiger mesophasenbildender Substanzen.

Von früheren Versuchen, solche oder ähnliche Schichten mikroskopisch zu beobachten, sind uns nur die von Wilson Taylor[4]) und Perrin[5]) bekannt. Taylor beobachtete Ölschichten auf Wasser im reflektierten Licht, jedoch stehen seine Ergebnisse zu den Versuchen aller anderen Autoren, die Ölfilme untersucht haben, so sehr im Widerspruch, dass man wohl annehmen darf, dass Taylor, wie schon Brillouin[6]) in seiner Note zu dieser Arbeit sagt, mit viel zu grossen undefinierten Ölmengen und unreinen Oberflächen gearbeitet haben muss. Wohl nur dadurch konnte er im reflektierten Licht überhaupt etwas sehen.

Perrin untersuchte die schwarzen Flecke in den Seifenblasen mikroskopisch unter Beleuchtung mit einem Vertikalilluminator. Die gleiche Struktur wie in den schwarzen Flecken, nämlich einen Aufbau aus einer bestimmten Anzahl scharf abgegrenzter Lamellen von molekularer Dicke, fand er auch bei dickeren Blasen vor allem nach Zusatz

---

[1]) Zocher und Stiebel, Naturw. **17**, 672. 1929. [2]) Gorter und Grendel, loc. cit., S. 402. [3]) Katz und Samwell, Naturw. **16**, 592. 1928. Lieb. Ann. **472**, 241. 1929. **474**, 296. 1929. [4]) Wilson Taylor, Ann. Physique (10) **1**, 134. 1924. [5]) Perrin, Ann. Physique (9) **10**, 160. 1918. Siehe ferner Wells, Ann. Physique (9) **16**, 69. 1921. [6]) Brillouin, Ann. Physique (10) **1**, 145, Anm. 1924.

von fluorescierenden Farbstoffen. Auch diese Beobachtung wurde im reflektierten Licht ausgeführt, nachdem ein Versuch bei seitlicher Beleuchtung, also im Dunkelfeld zu beobachten, ungünstig ausfiel.

III.

Bei der Wahl der Apparatur waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

Da die Aufnahme der Kurven zu Kontrollzwecken für unsere Versuche nicht mit der höchsterreichbaren Genauigkeit nötig war, und die Untersuchung der gasförmigen Filme mit den äusserst niedrigen Drucken wenig aussichtsreich schien,

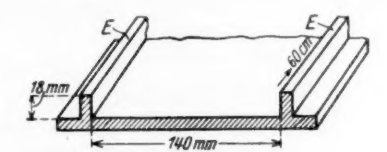


Fig. 1. Querschnitt der Schale.

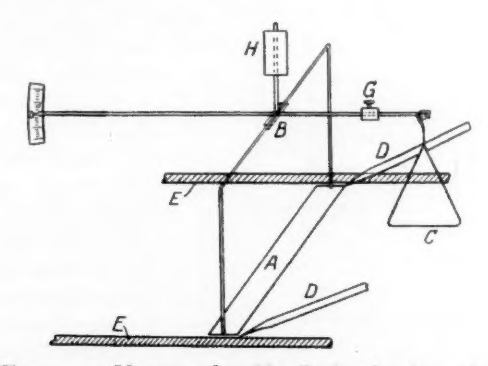


Fig. 2. Waage zur Messung der Oberflächendrucke, schematisch.

konnten wir auf die von ADAM[1]) beschriebene, etwas umständlich zu reinigende Torsionswaage verzichten. Es genügte die von GORTER und GRENDEL[2]) beschriebene Modifikation der LANGMUIRschen Waage, die durch andere Dimensionierung nochmals empfindlicher gestaltet wurde.

An dem 2 cm breiten Aussenrand einer schweren Messingschale von den Innenmassen $60 \times 14 \times 1{\cdot}8$ cm und dem in Fig. 1 gezeichneten Querschnitt, deren oberer Rand plan geschliffen war, wurde die in Fig. 2 schematisch gezeichnete Waage so angebracht, dass die Schneide B auf einem durch Feinschraube vertikal verschiebbaren Halter ruhte. Das Gewicht G wurde so eingestellt, dass die Waage gerade

[1]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **101**, 452. 1922. [2]) GORTER und GRENDEL, Bioch. Z. **192**, 431. 1928.

in die Nullage kam, wenn der dünne Metallstreifen A von 139·5 mm Länge genau in der Wasseroberfläche lag. So war nach Abnehmen der Waage (zwecks Reinigung oder Neufüllen der Schale usw.) schnelle Nulleinstellung möglich. Die Empfindlichkeit der Waage konnte durch das Gewicht H verändert werden. Zum Schutz gegen das Durchschlüpfen des Films an den kleinen Zwischenräumen an beiden Seiten der Waage wurden auf diese Stellen zwei Kapillardüsen D gerichtet, aus denen ein Luftstrom von 2 bis 10 cm Wasserdruck auf die Lücken blies, der bei Entnahme aus einer Pressluftbombe leicht regulierbar und lange konstant zu halten war. Der obere Schalenrand E und der Streifen A der Waage wurden gegen Benetzung durch Paraffinieren (mit benzolischer Paraffinlösung) geschützt. Die ganze Apparatur wurde mittels dreier Schraubfüsse auf einem Steintisch leicht nivellierbar und annähernd erschütterungsfrei aufgestellt.

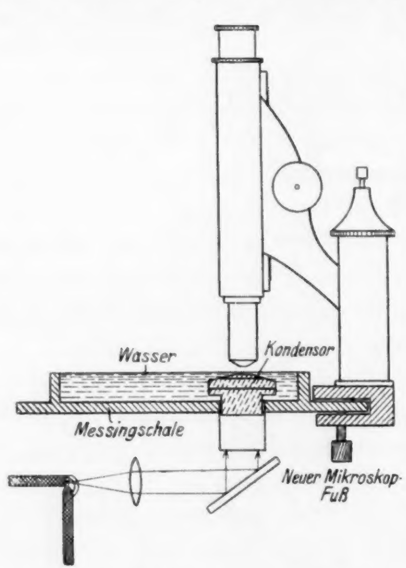


Fig. 3. Mikroskopische Anordnung.

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurde die Schale nahe dem gewöhnlichen Standort der Waage (um den Film möglichst weit komprimieren zu können) angebohrt, und ein Zeissscher Kardioidkondensor wasser- und säurefest so eingesetzt, dass der Brennpunkt seiner Strahlen in der Ebene der plan geschliffenen Schalenoberkante lag (Fig. 3). Das Mikroskop wurde mittels eines besonderen Fusses an der Schalenkante angeklemmt und konnte so nach jeder Beobachtung zwecks Reinigung der Wasseroberfläche leicht entfernt werden. Ein zeitweise eingebauter bizentrischer Kondensor (Leitz) gab hier keine günstigen Resultate; das lag daran, dass bei den hier ausschliesslich anzuwendenden schwachen Objektiven der weisse Fleck für die Hellfeldbeleuchtung kein genügendes Dunkelfeld zustande kommen liess.

Die Beobachtung konnte naturgemäss nur mit Trockensystemen gemacht werden, aber nicht einmal das stärkste Trockenobjektiv konnte angewandt werden, da bei den unvermeidlichen dauernden Schwankungen der grossen Wasseroberfläche eine scharfe Einstellung der Objektive bei starken Vergrösserungen nicht möglich war.

Die bei früheren Untersuchungen als Begrenzung der Oberfläche gebrauchten paraffinierten Glasstreifen sind umständlich zu reinigen, und es zeigte sich, dass bei häufigem Hin- und Herschieben während einer Messung leicht etwas von der dünnen Paraffinhaut sich loslöste und dann stark störte. Wir benutzten daher an Stelle der Glasstreifen dicke Stangen aus festem Paraffin[1]) von rechteckigem Querschnitt, die zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit um Messingstäbe, die

[1]) Auf Vorschlag von Herrn Dr. K. Söllner.

gleichzeitig als Griff dienten, gegossen waren. Die Oberflächen wurden durch vier- bis fünfmaliges Abziehen mit einer Giletteklinge vor jedem Gebrauch erneuert. Die Streifen wurden am besten bei einer Paraffintemperatur von 140° bis 150° gegossen, da sie bei höherer Temperatur rissig wurden, bei geringerer aber das Paraffin beim Einguss an den Formwänden zu schnell unter Einschluss von Luftblasen erstarrte. Ein hierfür geeignetes reines Paraffin vom Smp. 68° bis 72° ist im Handel (Merck, Darmstadt) zu haben. Es wurde als brauchbar angesehen, wenn es sich bei längerem Erhitzen nicht bräunte, und wenn die Oberflächenspannung von doppelt in Quarz destilliertem Wasser, das tagelang mit dem Paraffin in Berührung war, hierdurch nicht erniedrigt wurde.

Um bei höherer als Zimmertemperatur bequem arbeiten zu können, wurde eine mit 3 bis 5 Amp. zu betreibende elektrische Heizplatte unter der Schale befestigt, mit der man die Temperatur über 1 bis 2 Stunden bequem innerhalb 1° konstant halten konnte. Bei gar zu hoher Temperatur (über 35°) war jedoch die Verdampfung so stark, dass die Objektive, insbesondere die stärkeren Systeme, die dem Wasser näher sind, sofort beschlagen, wogegen das Benetzen mit Glycerin nur eine unvollkommene und auf Kosten der scharfen Abbildung vorzunehmende Hilfe bildete.

Um grössere Gebiete des Films bei konstantem Druck durch das Gesichtsfeld des Mikroskops bewegen zu können, wurde bei vielen Versuchen auf Benutzung der Waage verzichtet und als zweite Begrenzung ebenfalls ein Paraffinstreifen genommen, so dass man durch gleichmässiges Verschieben beider Grenzen den Film hin und her bewegen konnte.

Vor Beginn der beabsichtigten Versuche wurde die Apparatur geprüft durch Aufnahme einiger Kurven von Palmitinsäurefilmen, die mit den Adamschen befriedigend übereinstimmten.

Bevor wir von den eigentlichen Versuchen berichten, muss hier noch einiges über die Dimensionen der untersuchten Objekte und über die Sichtbarkeitsgrenze im Dunkelfeld gesagt werden. Die kleinsten Teilchen, die man im Dunkelfeld bisher einzeln sehen konnte, sind wohl solche vom Durchmesser 40 Å, und zwar handelt es sich hierbei um Goldsole, bei denen die Brechungsverhältnisse der Sichtbarkeit äusserst günstig sind; ausserdem wurden natürlich Immersionsobjektive angewandt. Die untersuchten Filme der Stearinsäure z. B. sind, wenn sie homogen sind, höchstens 21 bis 22 Å dick, wie aus den Arbeiten von Adam hervorgeht. Dieser Wert errechnet sich auch unter Zugrundelegung des Abstands zweier C-Atome wie im Äthan von 1·54 Å und des Neigungswinkels der $C-C$-Bindung von 109·5° nach

$$L = a \cdot 1{\cdot}54 \cdot \sin \frac{109{\cdot}5^\circ}{2}$$

für die Länge der Stearinsäure, wo a die Zahl der C-Atome im Molekül bedeutet. Partikel einer organischen Substanz, welche nach allen

Richtungen diese Dimensionen haben, würden zweifellos unsichtbar sein. Der Rand eines Films von dieser Dicke könnte möglicherweise genug Licht abbeugen, um im Dunkelfeld sichtbar zu sein. Die Dimensionen der nachher zu beschreibenden, in den Filmen sich abscheidenden Kolloidteilchen aber, die schon bei Anwendung des Objektivs Nr. 3 von Leitz häufig recht gut sichtbar sind, dürften wesentlich grösser sein und mindestens 500 Å Durchmesser haben.

IV.

In den Tabellen 1 und 2 werden die untersuchten aliphatischen Substanzen zusammengestellt, und es wird kurz angedeutet, welche Erscheinungen bei ihnen bei Kompression auftreten in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Säuregehalt der unterliegenden Lösung.

Ganz allgemein hat sich für fast alle geprüften Substanzen der aliphatischen Reihe die Annahme der Homogenität für niedrigen Kompressionszustand bestätigen lassen. Die Filme sind also hier direkt nicht sichtbar, nur das Verhalten der auf der Wasseroberfläche sich absetzenden Staubteilchen lässt erkennen, ob ein Film vorhanden ist, und eventuell ob er fest oder flüssig ist.

Die von ADAM[1]) aufgenommenen Gasdruckkurven, die ein Gebiet konstanten, geringen, wohldefinierten Gasdruckes vor Erreichung des steilen Kurventeils zeigen, legen die Vermutung nahe, dass in Analogie zur Kondensation wirklicher Gase die Filmbildung hier durch Abscheidung einer neuen Phase vor sich geht, und nicht etwa durch langsames, gleichmässiges Zusammenschieben der Moleküle der dicht gepackte Film kontinuierlich entsteht. Trifft diese Annahme zu, dann müssten Ränder von bereits gebildeten Schollen oder Filmteilchen, wenn sie unter das Mikroskop kommen, sichtbar werden, vorausgesetzt, dass sie überhaupt genügend Licht abbeugen. Wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass solch ein Rand gerade ins Gesichtsfeld des Mikroskops kommt, lässt sich nicht sagen, da man nicht weiss, ob die Abscheidung der Phase in nur einem Gebiet vor sich geht oder an zahlreichen Keimstellen, ob also nur einer oder mehrere Ränder vorhanden sind. Da man aber nicht die ganze Oberfläche mit dem Mikroskop absuchen kann, wird die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Randes im Gesichtsfeld überhaupt nur gering sein. Wir achteten immer bei Kompression des Films auf das Auf-

---

[1]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **110**, 423. 1926.

tauchen solcher Ränder, konnten jedoch einwandfrei feststellen, dass sie selbst nicht aufleuchten. Wohl aber zeigte sich, dass sie vorhanden sind; denn der Verlauf dieser Ränder wird in vielen Fällen sichtbar durch an den Grenzen anhaftende Staubteilchen, die beim Umherschwimmen der Schollen oder Bruchstücke des Films aus der freien Oberfläche mitgenommen werden. Die so wahrnehmbaren Schollen sind meist von unregelmässig kreisförmiger oder elliptischer Gestalt und verschiedenster Grösse; sie waren bei den Substanzen bemerkbar, bei denen in den Tabellen 1 und 2 der Vermerk „Grenzen" zu finden ist, also bei Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Auf dieselbe Weise werden auch die Grenzen eines schon komprimierten, zerrissenen Films sichtbar. Einwandfrei ist also durch diese Versuche bewiesen, dass Ränder eines Films dieser Dicke unter diesen Versuchsbedingungen zu wenig Licht abbeugen, um direkt sichtbar zu werden.

V.

Bei zunehmender Kompression nun fanden wir — zuerst nur bei Ölen und ungereinigter Palmitinsäure beobachtet, dann ganz allgemein — als Zwischenstadium vor dem Kollaps eine eigenartige Erscheinung, die nach der Kurvenform absolut nicht zu erwarten war. Wir wollen sie rein phänomenologisch die „Punktstruktur" nennen, denn es handelt sich um eine bei steigender Kompression auftretende Abscheidung von Kolloidteilchen von punktförmigem Aussehen. Die Teilchen sind im einzelnen Versuch (mit wenigen zu beschreibenden Ausnahmen) gleich gross, von gleicher Farbe und vor allem regelmässig und gleich dicht gelagert, so dass das Gesamtbild dieser Punkte wie ein hellgetupfter, dunkler Stoff aussieht. Vermutlich handelt es sich um Abscheidung von Substanz in Form feiner Tröpfchen oder bei den gesättigten höheren Fettsäuren vielleicht auch Kriställchen. Ihre Erscheinungsform, ihre Beständigkeit und die Art, wie sich aus diesem Zwischenstadium der Bruch des Films entwickelt, ist nicht nur von der Substanz abhängig. Vielmehr können sowohl Glieder aus einer, wie aus verschiedenen homologen Reihen einander weitgehend ähnliche Bilder geben, je nachdem man die Versuchstemperatur und den Säuregehalt der unterliegenden Lösung ändert. Ausserdem ist das Auftreten der Erscheinung natürlich von dem Grad und besonders von der Geschwindigkeit der Kompression abhängig. Da diese Kompressionsgeschwindigkeit, deren Einfluss sich bei der angewandten Versuchstechnik erst bei hohen Werten deutlich bemerkbar macht,

nicht konstant zu halten oder genau reproduzierbar ist, so kann unter sonst gleichen Bedingungen nicht für alle Substanzen genau angegeben werden, welche Form der Punktstruktur sie zeigen, obwohl meist die Neigung, viel kleine oder wenig grosse Teilchen zu bilden, nicht allzu sehr beeinflusst wird. In vielen Fällen zeigt sich die Punktstruktur schon bei recht niedriger Kompression. Die Punkte sind dann nicht beständig, sondern werden schwächer oder verschwinden ganz, wenn man den Film nicht weiter komprimiert. Das zeigt, dass die Filme infolge einer gewissen inneren Zähigkeit nicht sofort die dem höheren Druck entsprechende Struktur annehmen, sondern lokal überkomprimiert werden; die Störungen gleichen sich dann nur langsam aus. Der Übergang zwischen den einzelnen Gliedern einer Reihe unter gleichen Versuchsbedingungen ist ähnlich den Änderungen der anderen physikalischen Eigenschaften der homologen Reihen. Die Unterschiede sind gleich stark und in verschiedenen Reihen von der gleichen Richtung. Erst nach dem Auftreten der eben geschilderten Erscheinung, die sich bei allen untersuchten Filmen, ob fest oder flüssig, kondensiert oder ausgedehnt, sichtbar machen liess, tritt der Kollaps, der Bruch des Films ein. Er zeigt sich in verschiedenen, ganz charakteristischen Arten; entweder durch Granulatabscheidung direkt aus dem homogenen Film[1]) oder durch Faltenbildung, dann auch durch Zusammentreten der Kolloidteilchen und eventuelle nachherige Kristallisation (Rekristallisation).

Wie sehr verschieden die Punktstruktur sein kann, sei im folgenden für die einzelnen Substanzen an Hand der Tabellen 1 und 2 besprochen. Obwohl die Erscheinung bei Ölsäure und ungereinigter Palmitinsäure zuerst und am intensivsten beobachtet wurde, seien doch die reine Palmitinsäure und deren Homologe vor den ungesättigten Verbindungen behandelt, da ihre Filme in den schon zitierten Arbeiten am besten untersucht wurden und sich mechanisch am einfachsten verhalten.

VI.

Ein nur kurzes Aufleuchten von Punkten, also schnelles Wiederauflösen der abgeschiedenen Teilchen im Film zeigen die festen, kondensierten Filme der höheren Fettsäuren auf Wasser bei raschester Kompression, zuweilen überhaupt nur dem geübten Auge als Andeu-

[1]) Diese dürfte dem Wesen nach der gleiche Vorgang sein, wie die Bildung der „Punktstruktur", nur eine meist irreversible Abscheidung in grösserem Umfange.

tung erkennbar. Gleich nach diesem Aufleuchten zeigt der Film Faltenbildung, d. h. er bricht in Streifen, die parallel zueinander und senkrecht zur Druckrichtung sich ausbilden. In diesen Fällen bilden sich die Falten ohne sichtbaren Zusammenhang mit den vorher vorhandenen Punkten. Die Falten, d. h. die Anreicherung der Substanz in linearen Gebieten, sind irreversibel. Der Kollaps ist endgültig. Gleichzeitig mit der Faltenbildung zeigt der noch unverletzte Film eine starke Aufhellung, eine Art Granulat; die Struktur des Films ist bei diesen hohen Drucken schon vollkommen erschüttert, er wird inhomogen. Bei besonders vorsichtiger Kompression wird die Reihenfolge manchmal umgekehrt, d. h. zuerst wird die Granulatbildung und dann Faltenbildung sichtbar. Oft aber bleibt auch Granulatbildung ganz aus, dann nämlich, wenn sich sofort so viele kleine Fältchen bilden, dass im restlichen Film der Druck nicht mehr sehr hoch werden kann.

Deutlicher wird die Punktstruktur bei Palmitinsäure und Stearinsäure durch Säurezusatz und Temperaturerhöhung sichtbar. Ausserdem ist bei diesen Versuchsbedingungen der Kollaps nicht mehr irreversibel, d. h. das Granulat kann sich wieder zum Film verteilen. Schliesslich wird durch die Erhöhung der Acidität und der Temperatur die Palmitinsäure der Myristin- und Laurinsäure im Verhalten ähnlich und zeigt nach Abscheidung der Kolloidteilchen eine andere Art von Kollaps, nämlich ein Zusammenbacken dieser Teilchen zu bräunlichen Schollen, die bei Myristin- und Laurinsäure sich schnell in weisse Kristallflöckchen verwandeln, die wie Schneeflocken auf dem Wasser umherschwimmen[1]). Die Punkte sind bei Laurin- und Myristinsäure meist gross, ihre Farbe ist gelb bis braun. Bei beiden Säuren ist der Kollaps reversibel, d. h. bei genügender Wartezeit, und falls die Oberfläche sich in dieser Zeit nicht zu sehr aus der Luft verunreinigt, lösen sich die Kriställchen von selbst wieder in der Grenzfläche und bilden einen Film, der das ursprüngliche Verhalten zeigt, nämlich bei steigender Kompression: braune Punkte — Schollen — Flocken. Dies Verhalten zeigen die C_{12}- und C_{14}-Säuren auf Wasser und bei Zimmertemperatur. Fügt man Säure hinzu und erhöht die Temperatur, dann wird hierdurch ein früheres Auftreten der Punktstruktur herbeigeführt, also schon bei geringerer Kompression. Gleichzeitig erhöhen aber diese beiden Faktoren auch die Wiederauflösungs-

[1]) Auf die Möglichkeit, dass der Kollaps der Filme unter Kristallisation vor sich geht, hatten schon Cary und Rideal (Pr. Roy. Soc. (A) **109**, 322. 1925) hingewiesen.

Tabelle 1. Verhalten der Filme der gesättigten

Substanz	T°	Auf Lösung	Nicht komprimiert	Schwach komprimiert	Punktstruktur
Laurinsäure C_{12}	18	H_2O	Leer	Leer	Andeutung
	18	1/10 norm. HCl	„	„	Dicht hell, schnell schwindend bzw. →
Myristinsäure C_{14}	19	H_2O	„	„	Andeutung
	21	H_2O	„	„	Grob braun zusammenklebend →
	39	H_2O	„	„	Schnell komprimiert: kurz sichtbar
	18 23	1/10 norm. HCl	„	„	—
	18	0·07 norm. HCl	„	„	Schnellst komprimiert, Andeutung
	18	1/10 norm. HCl	„	„	Sehr dicht, feinst, weiss bis gelb Schnell schwindend bzw. schrumpfend
Palmitinsäure C_{16}	18 19	H_2O	Grenzen Zuweilen Störungen	„	Schnellst komprimiert, Andeutung weiss
	39	H_2O	Grenzen	Leer	Schwach weiss, besser als bei 18°
	18 22	1/10 norm. HCl	Leer	„	Schnell komprimiert, weiss
	30 33	1/10 norm. HCl	„	„	Weiss, dann streifig, braunrot Schwindend
Stearinsäure C_{18}	19	H_2O	Grenzen	„	—
	39	H_2O	„	„	Schwach weiss
	22	1/10 norm. HCl	Leer	„	Schwach angedeutet
Cerotinsäure C_{26}	18	H_2O	Schollen verschiedenen Granulats		
	32	H_2O	Schollen, weniger hell und dicht		
	33 39	1/10 norm. HCl	Schwach aufgehelltes Granulat, Punktstruktur in Streifen „ „ „ „ schwach braun		
Palmitinsäure-äthylester	12	H_2O	Leer	Leer	Gelb grob
	18	H_2O	„	„	Dicht, gelb, schwindend Schnell komprimiert, streifig
α-Brompalmitinsäure	18	H_2O	„	„	—
	27	H_2O	„	„	Beständig, gelb, dichter werdend
	18	1/10 norm. HCl	„	„	Dicht, feinst, unbeständig Schnell komprimiert, streifig
Tripalmitin	18	H_2O	„	Schwache Aufhellung, dicht stark, weiss	
	18	1/10 norm. HCl	„	Aufhellung = dichtest helle, feine Punktstruktur nicht ganz beständig	
Cetylalkohol C_{16}	18 18	H_2O HCl	„	Leer mit Strukturstörungen und Falten, etwas verunreinigt	

aliphatischen Verbindungen bei Kompression.

Kollaps	Reversibel	
Braune Schollen → weisse Kristallflocken	+	
Schrumpfend zu Schollen → Flocken	Beliebig	Wie Myristinsäure, gleiche Bed.
Falten, Granulat	—	Wie Palmitinsäure, gleiche Bed.
Schollen → Flocken	+	Kollaps wie Laurinsäure/*HCl*.
Granulat aus Punkten → Flocken	+	
Schollen → Flocken	Teilweise	
Schollen → Flocken	+	
Schollen → Flocken	Beliebig	Wie Laurinsäure, gleiche Bed.
Falten, dazwischen Granulat	—	Wie Stearinsäure, gleiche Bed.
Granulat, kl. Fältchen, zuweilen Flocken	—	2 Versuche metastabil, Waben.
Falten, Granulat	—	
Granulat	+	1 Versuch metastabil, Löcher und Waben.
Falten, Granulat	—	Wie Palmitinsäure, gleiche Bed.
Granulat	—	
Falten, Granulat	—	
—	—	
—	—	
Granulat	—	
"	—	
Bleibt homogen	+	
	+	
Falten	—	
"	—	
"	—	
Punktketten, Falten	—	Kollaps wie Ricinolsäure.
" "	—	

geschwindigkeit der Partikeln. Diese beiden Einflüsse können sich soweit überlagern, dass im ungünstigsten Falle die Punkte so schnell nach Bildung wieder verschwinden, dass sie nur noch bei raschester Kompression auf einen Augenblick sichtbar werden, und der Kollaps dann direkt aus dem homogenen Film entsteht. Dazwischen liegt das Stadium, in dem zwar ein Teil der Punkte rasch verschwindet, der Rest aber noch deutlich sichtbar zusammenbackt zur Einleitung des Bruches des Films. Bei all diesen Erscheinungen ist natürlich die Kompressionsgeschwindigkeit von höchstem Einfluss.

Man sieht aus Tabelle 1, dass z. B. bei Myristinsäure auf Wasser die Teilchen bei hoher Temperatur am raschesten verschwinden. Auf Säure bei Zimmertemperatur sind sie bei geringer Konzentration (0·01 norm.) nur kurz sichtbar, auf 0·1 norm. Säure sind sie beständiger, zugleich werden sie bedeutend kleiner und zahlreicher. Auf Wasser bis zu 19° ähnelt die Myristinsäure noch weitgehend der Palmitinsäure bei Zimmertemperatur, d. h. der Kollaps tritt unter Faltenbildung ein. Schwierig war die Beobachtung der Cerotinsäure. Sie gibt bekanntlich nach ADAM[1]) nur bei höherer Temperatur einwandfreie Filme. Dies liess sich optisch bestätigen. Bei niederer Temperatur sieht man Schollen verschiedener Dicke; erst bei höherer Temperatur und Säurezusatz wird der Film einigermassen homogen, bleibt aber in jedem Stadium schwach aufgehellt sichtbar und zeigt Andeutungen von Punktstruktur. Bruch tritt ein unter Bildung dichten Granulats. Die Beobachtung wird gestört durch die schon erwähnte starke Dampfkondensation am Objektiv bei hoher Temperatur.

Die untersuchten Derivate der Fettsäurereihe verhielten sich ähnlich. Palmitinsäure-Äthylester zeigt immer gelbe Punkte (bei Palmitinsäure sind sie weiss); sie verschwinden immer, auch bei höchstem Druck. Der Kollaps wird nicht sichtbar und vollzieht sich wahrscheinlich wie bei vielen Ölen durch Abscheidung der zuviel vorhandenen Substanz in einem oder wenigen Punkten des Films. Bemerkenswert ist der Kollaps bei Tripalmitin. Hier entstehen die Falten nicht aus dem homogenen Filmteil wie bei Palmitinsäure, sondern dadurch, dass sich zwischen schon vorhandenen Punkten ganz plötzlich Ketten von neuen Punkten bilden. Die Entstehungsweise und das Aussehen der Falten ist wesentlich anders als gewöhnlich,

[1]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **101**, 516. 1922.

denn man kann in ihnen anfangs noch die einzelnen Teilchen, aus denen die Falten entstanden sind, erkennen. Nur noch Ricinolsäure aus der Reihe der ungesättigten Säuren zeigt diese Erscheinung. Cetylalkoholfilme waren immer etwas verunreinigt, zeigten Strukturstörungen und liessen unter allen Versuchsbedingungen nur andeutungsweise die Punktstruktur erkennen, dann bildeten sich Falten. Nicht verwertbar sind die Ergebnisse mit Stearinsäureamid, das wider alles Erwarten inhomogene Filme verschiedenen Aussehens gab.

VII.

Ein anderes Verhalten als die gesättigten zeigen die ungesättigten Verbindungen, von denen die untersuchten, mit Ausnahme von Erucasäure, bei Zimmertemperatur schon flüssig sind. Hier tritt bei Ölsäure ein nur selten im Mikroskop sichtbarer Kollaps ein, vielmehr vollzieht er sich in makroskopisch sichtbarer Form, indem sich bei hoher Kompression die Ölsäuremoleküle, die im monomolekularen Film keinen Platz mehr haben, in Tröpfchen abscheiden. Nur ganz vereinzelt vollzog sich dieser Vorgang im Gesichtsfeld des Mikroskops. Die Abscheidung solch einzelner Tropfen beruht wahrscheinlich auf dem Vorhandensein von Störungsstellen.

Erucasäure, die vier *C*-Atome mehr hat als Ölsäure und bei Zimmertemperatur noch kristallisiert ist, zeigt dagegen einen Kollaps und ähnelt so der Palmitinsäure. Sie wurde besonders häufig untersucht, da sie ausser den normalen Filmen noch die später zu beschreibenden metastabilen Filme gibt. Ihre Kurve ist normal, ebenso die pro Molekül eingenommene Fläche. Sie gibt auf Wasser bis zu etwa 22° und auf 0·1 norm. HCl bis etwa 15° Kollaps durch Granulatbildung, vorher werden die Punkte in einzelnen Streifen sehr dicht und kleben dann zu Granulat zusammen. In dem Granulat bilden sich dann, wenigstens bei Versuchen auf Wasser, noch Falten und Brüche aus, jedoch zeigt das Granulat keine Neigung zur Rekristallisation, wie die aus Myristinsäure abgeschiedenen Schollen. Die Abscheidung verteilt sich bei Dilatation wieder zum homogenen Film, und zwar auf Wasser bei niedriger Temperatur nur sehr langsam, bei höherer Temperatur oder auf Säure bei nur 15° schon in wenigen Minuten. Interessant war ein Versuch, der bei 18° auf Wasser begonnen wurde. Hochkomprimiert zeigte der Film Granulat. Nach Zufügen von Säure (Endkonzentration 0·01 norm.) löste sich das Granulat zu blauer Punktstruktur. Gut reproduzierbar und deutlich

ist der Kollaps noch bei Ricinolsäure, und zwar genau wie bei Tripalmitin durch plötzlichen Zusammenschluss von Punktreihen zu Falten.

Sehr verschiedenartig und in weitem Kompressionsbereich sichtbar ist bei all diesen ungesättigten Substanzen, besonders bei Erucasäure (Einzelheiten sind aus der Tabelle 2 zu ersehen) die Punktstruktur. Bei niedriger Temperatur und auf Wasser sind die Punkte ziemlich gross und meist weiss bis gelb, je nach Kompressionsgeschwindigkeit; bei geringer Temperatur schwinden sie nur langsam. Hier findet man schon häufig, dass bei rascher Kompression die Punktstruktur in achatähnlich verschiedenartigen Streifen auftritt. Der Film klebt an den Rändern fest, hat auch eine gewisse innere Starrheit und wird dadurch in verschiedenen Gebieten verschieden stark komprimiert, so dass in einem Film einheitlicher Substanz Streifen dichtester, feinster neben solchen gröbster Punktstruktur sichtbar werden können. Bei Substanzgemischen (Ölen) tritt dies schon bei langsamer Kompression auf. Die Streifen sind dann von ganz verschiedener Farbe, was wohl mit der Teilchengrösse zusammenhängt. Denn wahrscheinlich sind diese Farben keine Interferenzfarben, da sie mit dem Beobachtungswinkel nur sehr wenig variieren. Vielmehr handelt es sich wahrscheinlich um Farben, wie sie die Partikeln des farbigen Dampfstrahls zeigen; das Maximum der Abbeugung ist dabei um so langwelliger, je grösser die Partikel ist. Fügt man Salzsäure zum unterliegenden Wasser oder erhöht die Temperatur, dann tritt bei Öl- und Erucasäure die Punktstruktur zwar früher auf, verschwindet aber auch schneller wieder, und zwar immer vollkommen. Die Punkte ändern hierbei ihre Farbe, meist von braunrot über grünlich-gelb bis blau. Dies spricht für die obige Auffassung über die Natur dieser Farben, da die Farbänderung offensichtlich durch Teilchenverkleinerung verursacht ist. Diese Erscheinung ist dann bei weiterer Kompression oder nach Wiederausdehnen nach kurzer Wartezeit beliebig oft reversibel. Bei Eruca- und Ölsäure z. B. kann man einen solchen Versuch: Komprimieren bis auf etwa 2 cm, Wiederausdehnen auf 30 cm, Wiederkomprimieren und so fort, einen ganzen Tag lang durchführen, ohne dass sich die dabei auftretende Punktstruktur wesentlich ändert. Verschiedene Farben der Punkte nebeneinander, also ein Gemisch grösserer und kleinerer Teilchen, wurde bei einheitlichen Substanzen nur bei Ölsäure bei Temperaturen unter 16° bemerkt. Hier findet man nebeneinander — zuweilen lange beständig — grüne und braune oder grüne und rote

Punkte. Nur in diesem Beispiel bilden sich also in gleichmässig komprimierten Gebieten verschieden grosse Teilchen aus. Sonst herrscht durchaus die Tendenz zur Bildung gleichgrosser Teilchen vor.

Die verschiedenen untersuchten Öle zeigen ein mehr oder weniger kompliziertes Verhalten, je nachdem, ob es sich um einfache Triglyceride handelt oder um komplizierte natürliche Öle mit verschiedenartigen Beimengungen. An besonders reinen Ölen standen uns ein Holzöl und ein Leinöl zur Verfügung, sowie ein aus dem Leinöl mit Manganborat hergestellter Firnis; ferner ein hieraus durch tagelanges Durchleiten von Luft entstandener Oxyfirnis. Da die Filme dieser Substanzen, soweit uns bekannt, bisher auch noch nicht mechanisch

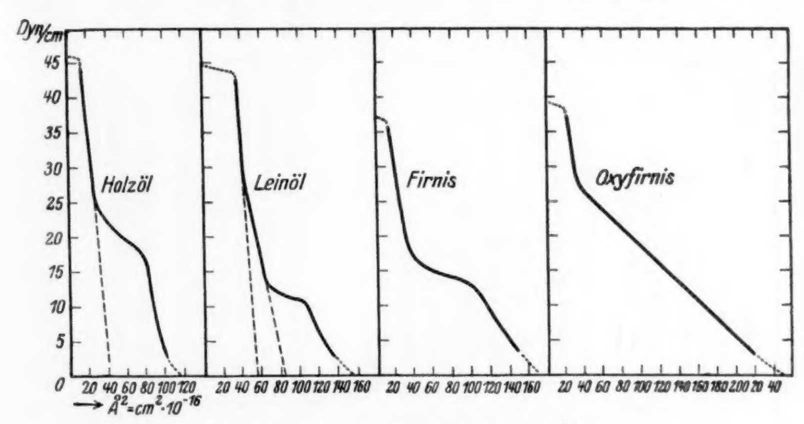


Fig. 4. Kompressionskurven der Öle.

untersucht waren, und wir vermuteten, dass sich bei ihnen charakteristische Unterschiede ergeben müssten, nahmen wir von ihnen auch die Druckoberflächenkurven auf und beobachteten ausserdem optisch. Aus den Kurven (Fig. 4), die für Filme auf Wasser bei 18° aufgenommen sind und die durchaus gut reproduzierbar sind, ergibt sich, dass die Filme sich wirklich mechanisch verschieden verhalten. Leinöl, Holzöl und Rohfirnis sind anfangs im expandierten Zustand vorhanden und gehen bei hohem Druck in den kondensierten über. Sie unterscheiden sich durch die verschiedenen Drucke, die zu dieser Umwandlung nötig sind. Leinöl zeigt ausserdem die unten bei Oxyfirnis näher zu beschreibende Erscheinung, zwei Arten von kondensiertem Zustand zu bilden, mit 56 und 84 Å² Fläche pro Molekül (bei Nulldruck). Die Andeutung des horizontalen Kurventeils dürfte bei An-

Tabelle 2. Verhalten der Filme der ungesättigten Säuren und der Öle bei Kompression.

Substanz	T°	Auf Lösung	Nicht komprimiert	Schwach komprimiert	Punktstruktur	Kollaps	Reversibel	
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	9	H_2O	Grenzen	Leer	Gemischt grün und braun, langsam schwindend	Kein mikroskopisch sichtbarer Kollaps, nur wenn schnell komprimiert, dichtstreifige Punktstruktur vor Tropfenabscheidung	+	
	16	H_2O	Leer	„	Je nach Kompression dicht weiss bis braun, schwindend, zuweilen streifig		Beliebig reversibel	
	18	H_2O	Grenzen	„				
	20	H_2O	„	„				
	28	H_2O	Leer	„	Weiss bis braun, dichter als 18°, schnell schwindend			
	16	$^1/_{10}$ norm. HCl	„	„	Streifig, weiss bis braun, schwindend; schnell komprimiert: Gemisch rot/grün			
	28	$^1/_{10}$ norm. HCl	„	„	Schnellst schwindend, weiss, fein, streifig			
Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$	15	H_2O	In den normalen Versuchen immer optisch leer, sichtbar nur in Versuchen mit metastabilem Zustand		Weiss	Brüchiges Granulat, Falten	Sehr langsam	
	17/18	H_2O			Je nach Kompression gelb bis braun, dicht grob, schwindend, zuweilen streifig	Granulat → Falten oder Falten → Granulat	langsam	Etwa 10 Vers.
	20	H_2O					+ +	Ausserdem verschiedene Versuche mit metastabilem Zustand
	21	H_2O						
	22	H_2O						
	24	H_2O			Allerfeinst granulatartig weiss	—		
	21	$^1/_{100}$ norm. HCl			Dicht gelb, schwindend über blau, zuweilen schlierig bläulich, feinst	—		
	16	$^1/_{10}$ norm. HCl			Weiss, schwindend, Farben durchlaufend	1 Vers. verschwindende Flocken		
	17	$^1/_{10}$ norm. HCl			Weiss, schwindend, Farben durchlaufend	—		
Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$	20	H_2O	Leer	Leer	Zuerst wenig, dann dicht weiss bis bräunlich	Punktketten, Falten wie Tripalmitin	+	

Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$	20	H_2O	Leer	Leer	Zuerst wenig, dann dicht weiss bis bräunlich	Punktketten, Falten wie Tripalmitin	+	
Ricinusöl	18	H_2O	„	„	Erst weiss, dann gemischt braun/grün	—	+	
Holzöl	18	H_2O	„	„	Grobe braune und feinst weisse Streifen, schwindend	—	+	1 Versuch metastabiler Film
Leinöl	18	H_2O	„	„	Grob braun bis rötlich, schnell schwindend und feine weisse Streifen	—	+	
	18	1/10 norm. HCl	„	„	Streifig violett und rot	—	+	
Firnis	21	H_2O	„	„	Gross, braun, zuweilen streifig, schwindend	—	+	
Oxyfirnis	21	H_2O	„	„	Allerfeinst weiss, kaum auflösbar, stärker komprimiert: braun	—	+	
Technische Präparate.								
Firnis 2	20	H_2O	„	„	Gleichmässig grob, weiss bis braun	—	+	
Siccat. A	20	H_2O	Haut aus Flocken		— →	Teilweise homogene Haut	—	
Siccat. B	20	H_2O	Netz mit Fäden		In groben Maschen braun →	Unregelmässige Haut	—	
Dicköl	20	H_2O	—	—	Streifig, unregelmässig	—	+	
Thymianöl	20	H_2O	—	—	Schnell komprimiert, dichtest braun, schwindend über weiss	—	+	
Schaafgarbenöl	20	H_2O	Schollen mit Löchern		Abwechselnd Streifen m. Löchern und Streifen mit dicht brauner Punktstruktur	Uneinheitlich	—	
Kamillenöl	20	H_2O	Netz, Flocken und Schollen →		und braune Punkte	Uneinheitlich	—	

wendung einer empfindlicheren Waage, als es unsere ist, deutlicher werden und ausgeprägtere Knickpunkte zeigen. Nach den Erfahrungen ADAMS werden die Feinheiten des Übergangs expandiert-kondensiert durch Anwendung einer so wenig empfindlichen Waage stark verwaschen. Besonders stark unterscheidet sich aber von den genannten Substanzen der Oxyfirnis, bei dem die Kurve nur aus zwei Geraden verschiedener Neigung besteht, die bei ungefähr 50 Dyn Druck ihren Knickpunkt haben. Dies entspricht nach ADAM[1]) zwei Arten von kondensiertem Zustand: einer weniger dichten und der dichtesten Packung, wie es meist bei Filmen von Substanzen mit besonders voluminösen Köpfen vorkommt. Anfangs sind hier nur die Köpfe dicht gelagert, dann aber bei höherem Druck passen sie sich langsam in die Lücken der Nachbarketten ein, so dass dann die Ketten dicht nebeneinander zu liegen kommen. Analog werden hier bei Oxyfirnis durch die Oxydation dickere Stellen entstehen, die sich anfangs gegen dichte Packung sperren, so dass der Film eine grosse Fläche einnimmt, dann aber schlüpfen sie, vielleicht mit Hilfe von geringen Vertikalverschiebungen der Ketten, in deren Lücken und gestatten dichteste Packung. Optisch war ebenfalls nur der Oxyfirnis von den anderen Substanzen deutlich verschieden, da bei letzteren die Kompressionsgeschwindigkeit von allzu grossem Einfluss war. Oxyfirnis aber gab unter allen Versuchsbedingungen immer eine äusserst dichte, mit der anwendbaren Optik kaum auflösbare Punktstruktur. Es scheiden sich bedeutend kleinere und daher zahlreichere Teilchen ab, als beim nichtoxydierten Firnis und den Ölen. Bei einigen anderen technischen Ölen und Siccativen prüften wir nur das optische Verhalten. Sie geben, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, häufig gar keine einheitlichen Filme, sondern Teile der Substanz breiten sich nur zu inhomogenen Filmen (Schollen) aus, zwischen denen sich Gebiete mit verschiedenartiger Punktstruktur befinden.

VIII.

Trotz der technischen Schwierigkeit beim Arbeiten auf Alkalilösungen, die dadurch entsteht, dass die gebräuchlichen Kondensoren mit Canadabalsam gekittet sind, der bekanntlich nicht alkalibeständig ist, machten wir doch einige wenige Versuche unter Benutzung eines älteren schadhaften Kondensors auf 0·1 norm. Na_2CO_3-Lösung. Diese wenigen Versuche genügten aber schon, um das Schrumpfen der Fettsäurefilme auf Alkalilösungen, wie es von ADAM[2]) geschildert und von

[1]) ADAM, J. physical Chem. **29**, 91. 1925. [2]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **99**, 336. 1921.

Lyons und Rideal[1]) ausführlich behandelt wird, zu erklären. Adam nimmt an, dass die Moleküle mit steigendem p_H löslicher werden. Lyons und Rideal fanden aber, dass nicht der ganze Film verschwindet, sondern nur ein Teil, ungefähr die Hälfte. Sie schlossen daraus, dass die gelösten Moleküle an der Unterseite des restlichen Films adsorbiert werden und so den Film vor weiterer Auflösung schützen. Es liegt nach ihrer Auffassung eine Doppelschicht orientierter Moleküle vor, wobei die *COOH*- bzw. *COONa*-Köpfe einander anziehen, also einander zugekehrt sind, während die eine Kohlenwasserstoffkette wie vorher der Luft, die andere dem Wasser zugekehrt ist. Die optische Kontrolle der Veränderungen des Films zeigt, dass derartig weitgehende spezielle Annahmen nicht zulässig sind. Der Film (Palmitin- und Erucasäure wurden geprüft und verhielten sich ganz gleich) hat anfangs, direkt nach Ausbreitung, normale Grösse und ist auch optisch leer; eventuell, wenn man schnell komprimiert, zeigt er auch noch Punktstruktur. Dann aber beginnt sehr schnell Bildung von Teilchen, deren Ränder nur verschwommen zu erkennen sind, und die offensichtlich ganz anderer Natur sind, als die sonst auftretenden Teilchen der „Punktstruktur"; sie kleben zusammen zu grossen Trauben, die wie Kristallbäumchen aussehen. Man kann aber bei genauer Beobachtung noch erkennen, dass die Abscheidung nicht kristallin ist, sondern die ursprünglichen Teilchen auch in dem Aggregat erhalten bleiben. Diese ganze Abscheidung lässt sich dann schliesslich zu einem dichten Granulat zusammenschieben. Quantitative Bestimmungen, wieviel Prozent der ursprünglichen Fläche diese Haut bei gleichem Druck einnimmt, waren nicht mehr möglich, da wir einen neuen Kardioidkondensor nicht der alkalischen Lösung aussetzen wollten, die sich unweigerlich an den Kittstellen langsam in den Kondensor einfrisst. Zumindest ein Teil der Substanz entgeht also der Lösung und bildet grössere Seifenaggregate an der Oberfläche, aber keinen homogenen bimolekularen Film.

IX.

Neben dem eben geschilderten, stets reproduzierbaren Verhalten der Filme der Fett- und Ölsäurereihe konnten wir jedoch in Einzelfällen eine ganz eigenartige Umbildung der Filme beobachten, bei denen sich die Substanz wohl im metastabilen Zustand befindet. Es handelt sich um von Fall zu Fall wechselnde, sehr regelmässige Strukturen, die aber im Einzelfall im ganzen Film übereinstimmten. Leider war es unter keinen Umständen möglich, diese Erscheinungen bewusst zu reproduzieren. Weder Temperatur noch Acidität der unterliegenden Lösung, noch besondere Sauberkeit oder teilweise Verschmutzung, oder etwa die Art des Auftropfenlassens der Lösung waren von Einfluss für die Bildung der besonderen Struktur. Auch war es ganz gleich, ob vorher Filme derselben oder einer anderen Substanz untersucht worden waren. Es gelang der besonderen Umstände wegen auch nicht, eine genaue Kurve dieser Filme aufzunehmen, die Werte der Fläche

[1]) Lyons und Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **124**, 344. 1929.

pro Molekül sind jedoch dieselben wie im normalen Versuch. Besonders häufig war die Erscheinung bei der Erucasäure, von der mehrere Versuche mit verschiedenartigen Bildern vorliegen; ausserdem gaben nur Palmitinsäure und Holzöl dieses merkwürdige Verhalten.

Palmitinsäure auf 0·1 norm. HCl bei 33° zeigte hierbei das Bild eines regelmässigen Netzes mit kreisrunden bis sechseckigen Löchern, wobei nicht zu entscheiden ist, ob nur die Maschen dieses Netzes aus Substanz bestehen, die Löcher aber freie Oberflächen sind, oder ob die Maschen nur Grenzen verschiedener Gebiete sind, und daher aufleuchten. Wiederholtes Komprimieren und Dilatieren zerstört die Struktur und gibt dem Film das übliche Bild. Bei zwei anderen Versuchen auf Wasser bei 39° zeigt der Film zuerst bei Kompression Lichtpunkte, die sich dann weiterhin zu Waben vereinigen und schliesslich Granulat geben. Bedeutend ausgeprägter und beständiger war die Struktur in einem entsprechenden Versuch bei Erucasäure. Komprimiert zeigte sie bei stärkerer Vergrösserung ein dichtes gleichmässiges Granulat, expandiert ging dieses in eine sehr gleichmässige Wabenstruktur mit regelmässigen Sechsecken über, wobei verschiedene Filmgebiete sich nur durch die Grösse der Waben unterschieden. Mehrmalige Kompression und Dilatation änderte nichts an diesem Bild. Die Temperatur des Versuchs war 17° bei reinem Wasser in der Schale. Eine Andeutung der gleichen Struktur im Gemisch mit kreisrunden Löchern, die jedoch bei Kompression sofort in normale Punktstruktur überging und bei Dilatation reversibel war, fanden wir zu ganz anderer Zeit bei einem Versuch auf 0·1 norm. HCl bei 17·5°. Ganz zu Beginn der Erucasäureversuche fanden wir zweimal bei Benutzung einer von uns nicht gereinigten Säure beim Dilatieren eines zu Granulat komprimierten Films, dass sich darin kreisrunde Löcher verschiedener Grösse bildeten, die bei wiederholter Kompression reversibel auftraten. Wir vermuteten zuerst, dass es sich eventuell um eine Wirkung von Verunreinigungen handelt, kristallisierten dreimal um, und der nächste Versuch zeigte die oben beschriebenen Waben. Erst nach längerer Zeit, in der sich bei allen Erucasäureversuchen nur normale Filme bildeten, und in der zahllose Versuche mit anderen Substanzen in der gleichen Schale gemacht wurden, fanden wir noch einmal die kreisrunden Löcher im sonst schwach aufgehellten weisslichen Film. Besonders bemerkenswert ist aber der folgende Versuch, der überhaupt die Veranlassung war, dass wir gerade Erucasäure wohl ungefähr 40 mal untersuchten, und der trotzdem nicht zu reproduzieren war. Bei 21° auf Wasser sahen wir bei geringer Vergrösserung ein bewegtes Granulat, das sich bei stärkerer Vergrösserung als aus lauter Einzelteilen bestehend erkennen liess, die sich in lebhafter Brownscher Bewegung befanden. Die Erscheinung vertrug mehrmalige Kompression und Expansion des Films, war jedoch nach etwa $^1/_2$ Stunde verschwunden und liess sich nicht wieder erzeugen. Es bestand also für kurze Zeit ein zweidimensionales Sol, ähnlich wie im später zu beschreibenden Fall des p-Azoxybenzoesäureäthylesters. Die dritte Substanz, Holzöl, gab wieder eine gänzlich andere Struktur in dem einzigen vorliegenden Versuch. Der Film bestand aus länglichen Teilchen, die in der Mitte erheblich dicker waren, die alle mit ihrer Achse parallel standen, und zwar so gut ausgerichtet hintereinander, als seien sie Verdickungen an durch den Film hindurchgehenden Fäden. Diese Achse stand senkrecht zur Kompressionsrichtung. Auch

parallel zu dieser Richtung bildeten die Teilchen Reihen, die jedoch nicht so regelmässig ausgebildet waren und oft mitten im Gesichtsfeld endeten, so dass sie nicht durchweg parallel verliefen. Bei Kompression und Dilatation änderte sich nur der Abstand der Teilchen in der Kompressionsrichtung, sonst blieb das Bild unverändert und war auch lange beständig. Die Teilchenlänge verhielt sich zur grössten Breite ungefähr wie 2:1.

X.

Ausser diesen einfachen aliphatischen Verbindungen wurde noch Cholesterin und Lecithin untersucht, von denen besonders Cholesterin interessant ist, da es bis zu hohen Temperaturen (80°)[1]) hinauf kondensierte Filme gibt. Cholesterin zeigt auf Wasser und Salzsäure achatähnliche Streifen, wird also leicht lokal überkomprimiert. Die Streifen, die aus allerfeinsten, weissen bis bläulichen Lichtpunkten bestehen, gleichen sich teilweise wieder aus und werden im ganzen lichtschwächer. Auf Salzsäure verschwinden sie nach und nach vollkommen, auf Wasser backen die Punkte zu Granulat zusammen, das ganz zusammenhanglos und beweglich bleibt und den Eindruck einer flüssigen Schicht macht.

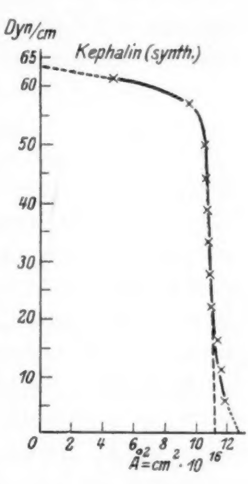


Fig. 5.

Lecithin (Merck purissimum) gibt keine einwandfreien Filme. Der Film fliesst dauernd, zeigt keine Punktstruktur, aber Unstetigkeitsstellen mit leuchtenden Rändern und an manchen Stellen Anhäufungen von Teilchen verschiedener Grösse, dürfte also stark verunreinigt sein. Kristallisiertes, synthetisches Lecithin, das sich in bezug auf Bildung von Mesophasen vom natürlichen so stark unterscheidet[2]), gibt auch hier ein anderes Bild; sowohl auf Wasser wie auf Säure verhält es sich, als sei es ein Substanzgemisch. Es gibt teilweise inhomogene Schollen, dazwischen sind absolut homogene Gebiete, die bei Kompression keine Punktstruktur oder Aufhellung zeigen, sondern nur Falten bilden, genau wie beim absolut homogenen Film des von uns neu untersuchten synthetischen Kephalins, eines dem Lecithin verwandten Körpers, der auch im Gehirn vorkommt, von der Formel $C_{41}H_{78}PNO_8$. Es gibt den homogensten der bisher besprochenen Filme.

[1]) Adam, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 474. 1928. [2]) Zocher und Birstein, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 185. 1929.

Beim Kollaps entstehen lineare Falten und Brüche, die absolut irreversibel sind. Der Kollaps tritt bei ungefähr 55 Dyn ein. Die Fläche pro Molekül (Fig. 5) ist hier 11·2 $Å^2$, die Dicke unter Annahme einer Dichte von ungefähr 1 gleich 109 Å. Diese Werte sind überraschend, doch ist kaum anzunehmen, dass sie die Moleküldimensionen angeben. Für eine spezielle Annahme über Molekülllagerung sind bei einem so kompliziert gebauten Körper zu wenig Anhaltspunkte vorhanden. Eine nur einmolekulare Schicht dürfte wohl nicht vorliegen.

Bemerkenswert war noch das Verhalten des Quecksilberbistrichloräthylens

$$Cl_2 = C = \underset{Cl}{C} - Hg - \underset{Cl}{C} = C = Cl_2.$$

Wir untersuchten es, da es des Quecksilbergehalts wegen vielleicht optisch besonders günstig gewesen wäre, wenn es sich ausgebreitet hätte. Es gab aber auf dem Wasser nur zweidimensionale Schlieren, die aus mikroskopischen Tröpfchen bestanden. Beim längeren Stehen beginnen die Tröpfchen von Keimstellen ausgehend zu kristallisieren, bei Kompression kristallisieren sie sofort.

XI.

Es wurde nun noch eine Reihe von Substanzen[1]) untersucht, von welchen Mesophasen bekannt sind. Die Struktur der monomolekularen Filme der Fettsäuren und ihrer Derivate ist ja gerade die Struktur, welche die Mesophasen durch die ganze Masse hindurch besitzen. Für die flüssigen Filme haben bereits SCHOFIELD und RIDEAL[2]) diesen Zusammenhang betont. Leichte Beweglichkeit ist jedoch für das Vorliegen einer Mesophase nicht entscheidend, sondern nur die Anordnung der Moleküle. Da diese Stoffe eine derartige Struktur bereits allein durch die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle ergeben, ohne eine solche polare Wirkung, wie sie von der Oberfläche des Wassers entsprechend der LANGMUIRschen Vorstellung ausgeht, konnte man vermuten, dass sie auch auf Wasser leicht solche Schichten geben würden. Auch bei den Fettsäuren, deren Salze und Ester leicht Mesophasen bilden, mag diese Ordnung in monomolekularen Filmen weniger wie LANGMUIR meint, auf die orientierende Wirkung des Wassers, als auf

[1]) Diese Substanzen wurden grösstenteils in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Dr. D. VORLÄNDER, Halle, aus seinem Vorrat zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei. [2]) SCHOFIELD und RIDEAL, Pr. Roy. Soc. (A) **110**, 176. 1926.

die gegenseitige Orientierung der Moleküle zurückzuführen sein. Den ungünstigen Einfluss der Verlängerung der Esterketten auf die Filmbildungsfähigkeit der Fettsäuren glaubt ADAM so erklären zu können, dass durch zu lange Ketten die *COOH*-Gruppe zu weit vom Wasser entfernt werde, um ihre orientierende Wirkung noch ausüben zu können. Den gleichen ungünstigen Einfluss der Verlängerung der Esterketten kennt man aber auch in bezug auf Bildung mesomorpher Phasen[1]). Dies bildet also eine weitere Parallele für die Auffassung der Filme als echte Mesophasen.

Mit den von uns benutzten Substanzen konnten wir aber keine einwandfreien Filme erzielen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass bei diesen die Umwandlungspunkte in die Mesophasen bei allzu hohen Temperaturen liegen. Bei den meisten Substanzen war schon makroskopisch bei Beobachtung gegen den geschwärzten Boden der Schale zu sehen, dass sie die Oberfläche nur unvollkommen ausfüllen. Helle Schollen wechseln mit schwarzen Lücken. Auch stärkere Verdünnung der Lösung führt nicht zu besserer Ausbreitung. Die Aufnahme der Kurven allein hätte in manchen Fällen hier wohl zu Fehlschlüssen geführt, da der Verlauf gar nicht so ungünstig war, und auch die pro Milligramm eingenommene Fläche, wenn die Filme einmal zusammengeschoben sind, immer ungefähr gleich ist. Erst die mikroskopische Beobachtung zeigte, dass auch in Fällen makroskopischer Homogenität hier meist Schollen verschiedenartigen Granulats vorliegen, oft in sich homogen, aber von Scholle zu Scholle verschieden in Farbe, Helligkeit und Körnung; in anderen Fällen schwimmen direkt Kristallaggregate, die wie Schneeflocken aussehen, auf der Oberfläche umher und schieben sich zu einem dichten Kristallnetz zusammen. Die Substanzen mit diesem Untersuchungsergebnis sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Werte für die Fläche pro Molekül bei Nulldruck, die genau einem monomolekularen Film entsprechen würden, gaben nur *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und *p*-Azoxyzimtsäureäthylester, deren Kurven fast übereinstimmten (Fig. 6). Hier ergibt sich ein Molekülquerschnitt von 25 $Å^2$, was gut mit den BRAGGschen Messungen des Querschnitts des Benzolrings und mit ADAMS[2]) Messungen an Benzolderivaten übereinstimmt. Betrachtet man den Film im Dunkelfeld, so zeigt sich jedoch, dass er keineswegs ganz homogen ist, sondern man sieht

[1]) VORLÄNDER, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, S. 13. Leipzig 1924. [2]) ADAM, Pr. Roy. Soc. (A) **103**, 676. 1923.

Tabelle 3.

Substanz	Mikroskopisches Bild	
	vor der Kompression	nach der Kompression
p-Azoxyanisol *p*-Azoxyphenetol	In sich homogene, verschiedenfarbige Schollen feinster, nicht auflösbarer Granulation	
Dibenzal-*p*-diaminotolan Dibenzal-*p*-diaminostilben Dibenzal-*p*-diaminodibenzyl	Kristallflocken und Schollen	Dichtes, helles Netz aus den Flocken und Schollen
p-Methoxybenzalazin *p*-Äthoxybenzalazin Benzoyl-*p*-oxybenzalazin	Kristallflocken	Fast lückenlose Schicht aus Kriställchen
p-Acetoxybenzalazin	Je etwa 1/2 blaue oder braune Schollen, 1/2 Kristallflocken	Gemischte Schicht hieraus
Cholesterylzimtsäure	Kristallschollen	Kristallhaut
Methoxyzimtsäure	Unheitliche Ergebnisse, teils sehr helle blendende Teilchen, teils vielleicht gelöst	

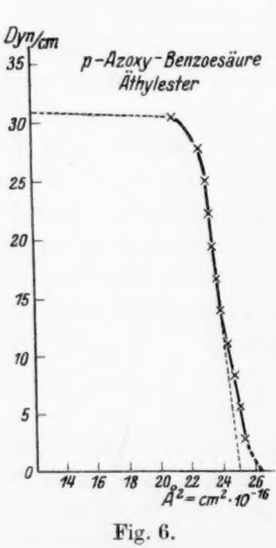


Fig. 6.

eine ganz feine lichtschwache Netzstruktur mit feinen Maschen, so wie sie PERRIN[1]) für alle diese Filme für möglich hält, d. h. also eine Art Spinngewebe, das von fern homogen aussieht, es aber nicht ist. Dieses Netz ist vollkommen fest und unbeweglich. Nimmt man nun aus dem beleuchtenden Strahl die Kühlküvette heraus, so dass ungekühltes Bogenlampenlicht durch den Kondensor geht, so erwärmt man den Film im Brennpunkt, und er beginnt (nur bei diesen beiden Substanzen) sich ganz auffallend umzuwandeln. Von der Mitte nach dem Rande des Gesichtsfelds zunehmend beginnt sich heftige BROWNsche Bewegung mit starkem Flimmern bemerkbar zu machen, und zwar bei der Zimtsäure bedeutend schneller als bei der Benzoesäure. Diese Erscheinung war in jedem Versuch reproduzierbar. Kühlt man den Lichtstrahl wieder durch Zwischenstellen einer Lösung von MOHRschem Salz, oder lässt einige Zeit unbeleuchtet, dann erstarrt der Film

[1]) PERRIN, loc. cit., S. 403.

in der ursprünglichen lichtschwachen Struktur und die Erscheinung kann von neuem erzeugt werden. Die Struktur des Films wird also hier durch die Erwärmung vollkommen zerstört, und er zerteilt sich in anscheinend längliche Kolloidteilchen, die in einer zweidimensionalen Lösung heftige thermische Bewegung zeigen. Da die beiden Substanzen smektische Mesophasen geben, so handelt es sich vielleicht um Partikel smektischer Anordnung, die sich infolge günstiger Bedingungen frei bewegen können.

Alle diese Versuche zeigen, dass Vorsicht geboten ist in der Bewertung von Versuchen mit Filmen, sofern nicht mit dem Mikroskop ihre Beschaffenheit kontrolliert wird. Am besten sieht man dies aber bei einer Substanz, deren Prüfung nur nach der früheren Methode, ohne optische Kontrolle, wohl zu dem gröbsten Fehlschluss geführt hätte, der bei solchen Versuchen möglich ist. Dibenzalbenzidin gibt gut reproduzierbar einen makroskopisch homogenen Film, aus dessen Kurve man bei Extrapolation auf Nulldruck einen Wert von 10·7 Å² pro Molekül errechnet (Fig. 7). Als spezielle Annahme über Moleküllagerung hätte man hier vermuten können, dass der Film bimolekular sei. Im Dunkelfeld sieht man jedoch, wenn man den Film mittels zwei Paraffinstreifen unter dem Mikroskop vorbeischiebt, dass er aus drei sehr verschiedenartigen Strukturarten zusammengesetzt ist, von denen Fig. 8 (S. 428) ein ungefähres Bild gibt. Es sind zweierlei Arten von granulierten Schollen von verschiedener Farbe und Helligkeit, also verschiedener Dicke zu sehen, ausserdem ein Gebiet gröberer Körnung mit ziemlich grossen, hellen Teilchen. Der so gut reproduzierbare Wert für die Fläche pro Molekül ist also nur ein zufälliger Durchschnittswert und darf nicht zur Beurteilung der Struktur benutzt werden.

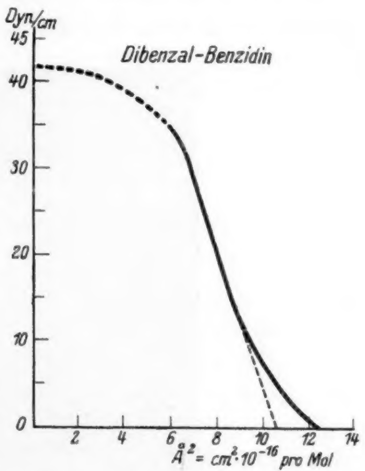


Fig. 7. Kompressionskurve des Dibenzalbenzidins.

XII.

Auch bei der Ausbreitung von Eiweiss liegen die Verhältnisse komplizierter, als man nach den Ergebnissen von GORTER und

GRENDEL[1]) angenommen hat. Doch beschränken sich hier unsere Versuche auf einzelne Stichproben und können so nur verschiedene Möglichkeiten angeben.

Es gibt Eiweissarten, die sich unter geeigneten Bedingungen meist zu einem Film ausbreiten; so z. B. wenn man die GORTERsche Methode anwendet, eine verdünnte Lösung aus einer Kapillarpipette horizontal auszublasen. Jedoch sind hier die Brechungsbedingungen der Sichtbarkeit so ungünstig, dass man aus dem optischen Befund noch nicht entscheiden kann, ob der Film überall gleichmässig dick ist, und ob

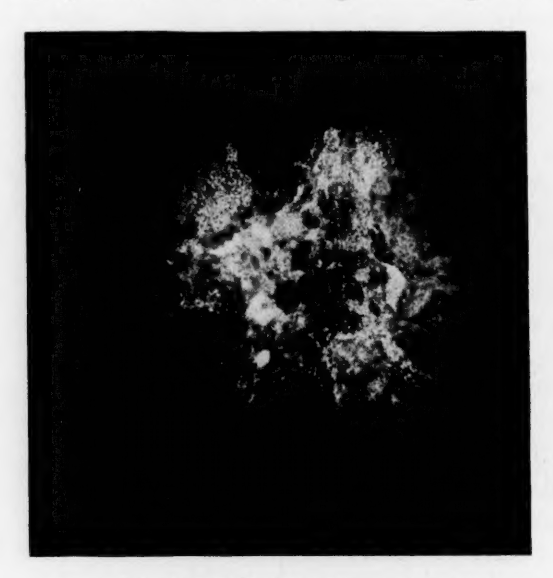


Fig. 8. Dunkelfeldbild des Dibenzalbenzidins.

die Moleküle von einem Molgewicht von etwa 32000 oder 64000 wirklich so flach gedrückt sind, dass der Film überall die (wie immer nur errechnete, nicht gemessene) Dicke von nur 10 bis 20 Å hat, wie es GORTER annimmt. Allerdings glaubt auch GORTER, dass die Filme in manchen Fällen aus Kolloidteilchen bestehen.

Wir untersuchten die Serumeiweisskörper, die nach der von GORTER angegebenen Methode getrennt worden waren. Das Globulin wurde durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat ausgefällt und Globulin und Albumin wurden auf ungefähr gleichen Verdünnungs-

[1]) GORTER und GRENDEL, loc. cit., S. 402.

grad wie das Rohserum gebracht. Die Lösungen ergaben wirklich feste Filme, die jedoch sehr viel Unstetigkeiten aufwiesen, viel Einzelteilchen enthielten, wobei schwer zu entscheiden ist, ob dies Verunreinigungen oder gröbere, sich nicht ausbreitende Teilchen von Eiweiss selbst waren.

Vollkommen homogene Filme gaben Casein- und Hämoglobinlösungen auf 0·1 norm. HCl ausgebreitet; bei ihnen war keine Aufhellung oder Störung zu sehen, bevor endgültige Faltenbildung eintrat. Ähnlich scheinen sich diese beiden Eiweisskörper auf Na_2CO_3-Lösung zu verhalten, jedoch sind diese Versuche auf Alkali nicht ganz zuverlässig, da bei alkalischer Lösung in der Schale durch Auflösung der Dichtungen usw. starke Verschmutzung eintritt, und wir auch nur wenige Versuche machen konnten. Ganz anders war das Verhalten der beiden Substanzen auf destilliertem Wasser; hier bildeten sich unzählige festliegende, kleine Kolloidteilchen, die in einen festen Film eingebettet waren. Auch diese Teilchen scheinen länglich zu sein. Bei Hämoglobin sind sie kleiner und zahlreicher als bei Casein. Schob man den Film zur Seite oder zerriss ihn an einer Stelle, dann konnte man deutlich sehen, dass die Teilchen sich nicht etwa auch in der darunter befindlichen Lösung befanden, sondern fest mit dem Film verbunden waren. Zuweilen erhielten wir jedoch auch auf Wasser einen homogenen Film. Von welchen Faktoren dies abhängig war, konnte nicht festgestellt werden.

Wasserlösliche Stoffe geben also unter geeigneten Bedingungen einen Oberflächenfilm auf Wasser, der aber durch die Ausbreitung vollkommen unlöslich wird. Gleichzeitig mit der Ausbreitung dürfte also vermutlich Denaturierung der Eiweisskörper eintreten.

XIII.

In der Literatur finden sich zahlreiche Notizen über Versuche, Celluloseester auf Wasser oder Quecksilber auszubreiten. Teils wollte man hierbei zu dünnen Membranen gelangen, die für andere Zwecke verwendet werden sollten, teils waren aber auch ähnliche Überlegungen, wie bei der Untersuchung der Fettsäuren die Veranlassung für diese Versuche. Die Angaben über die Ausbreitungsfähigkeit sind vielfach widersprechend. So glaubt Keenan[1]), dass man Celluloseester auf Wasser im allgemeinen nicht homogen ausbreiten könne,

[1]) Keenan, loc. cit., S. 403.

dagegen gelang ihm dies auf Quecksilber. KATZ und SAMWEL[1]) jedoch berichten sehr ausführlich über die erstaunlich dünnen Filme zahlreicher wohldefinierter Celluloseester-, Äther- und Abbauprodukte auf Wasser. BARTON und HUNT[2]) konnten Celluloid (aus Amylacetatlösung) auf Wasser zu Filmen bis zu 30 Å Dicke herunter homogen ausbreiten. WILSON TAYLOR[3]) dagegen gelang dies nicht auf Wasser, sondern nur auf Quecksilber. Wir glauben nach unseren Versuchen, dass derart widersprechende Resultate sehr wohl möglich sind, denn bei keiner Substanz kommt es mehr als bei Cellulose auf das Präparat an, das zur Ausbreitung gebracht werden soll. Wir fanden, dass bei ganz gleicher Ausbreitungsmethode unter gleichen Bedingungen sich z. B. einige Celluloseacetate nicht ausbreiteten, sondern nur ein inhomogenes Netz und Schollen bildeten; dagegen gaben die Acetate, die KATZ und SAMWEL in ihrer Arbeit angeben, und die uns ebenfalls in hervorragender Reinheit durch Prof. HESS liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurden, absolut homogene Filme von genau den von KATZ beschriebenen Eigenschaften. Leider ist aus der Arbeit von KATZ nicht ersichtlich, ob er alle untersuchten Cellulosederivate wirklich ausbreiten konnte, oder ob er auch einige gefunden hat, die sich abweichend verhielten.

Wir untersuchten drei faserige Triacetylcellulosen (HESS, aus Linters, Ramie und mercerisierter Ramie) und eine kristallisierte Triacetylcellulose (HESS). Die Dicke der Filme war 8·1, 8·9, 7·9 und 8·8 Å, also ohne wesentlichen Unterschied, obwohl doch die Röntgenogramme der Substanzen voneinander vollkommen abweichen [HESS und TROGUS[4])] und die Viscositäten sich bis zu zwei Zehnerpotenzen unterscheiden[5]). Optisch war ebenfalls kein Unterschied zu sehen: die Filme sind vollkommen optisch leer, ihr Vorhandensein ist nur an Staubteilchen zu erkennen. Beim Kollaps geben sie Falten, genau wie Palmitinsäure oder Cephalin. Nur beim kristallisierten Präparat war gleichzeitig mit der Faltenbildung eine allgemeine schwache Aufhellung des Films zu sehen. Trimethylcellulose (HESS) gab bei unserer Messung nicht ganz so steile Kurven wie KATZ sie findet, doch hatten wir ja ein anderes Präparat. Die Dicke war aber auch 4 bis 5 Å je nach Kompression. Der Film ist optisch leer, beim (irreversiblen) Kollaps gibt er Granulat und Falten.

[1]) KATZ und SAMWEL, loc. cit., S. 404. [2]) BARTON und HUNT, Nature **114**, 861. 1924. [3]) WILSON TAYLOR, J. Sci. Instr. **3**, 400. 1926. [4]) HESS und TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. [5]) Nach Mitteilung von Prof. K. HESS.

Licheninacetat (Hess) und Inulinacetat (Hess) gaben Filme von 8·4 bzw. 8·9 Å Dicke. Sie verhielten sich optisch wie die faserigen Acetate mit dem einzigen Unterschied, dass die Fältchen des Inulinacetats sehr brüchig waren und bei Dilatation in kleine längliche Teilchen zerfielen. Sämtliche Substanzen waren in Chloroform gelöst, die Dicke ist wie immer berechnet unter der Annahme gleicher Dichte wie bei der festen Substanz. Ausserdem gaben noch zwei in Aceton lösliche Acetate unbekannter Herkunft homogene Filme mit optisch gleichem Verhalten. Sie waren aber weit dicker, ungefähr 50 bis 60 Å stark. Durch diese optische Prüfung der nach Berechnung nur 4 bis 8 Å dicken Filme, durch den Beweis ihrer Homogenität, bestätigen sich also die Versuche von Katz, bei denen man immerhin noch hätte annehmen können, dass die gefundenen Werte nur Durchschnittswerte für die Ausbreitung zu einem inhomogenen Netz mit dicken Fäden und Lücken seien. Ein solches starres Netz (wie bei mehreren unserer Acetate gefunden) verhält sich nämlich bei Kompression ähnlich wie ein homogener Film und ist auch makroskopisch noch vollkommen unsichtbar. Die vollkommene Übereinstimmung der Filme der faserigen Acetate (Acetat I nach Hess), des kristallisierten Acetats (Acetat II nach Hess), das aus dem ersteren nur durch Umlösen gewonnen wird, und der Abbauprodukte zeigt, dass entsprechend der Ansicht von Hess durch blosses Lösen dieser Acetate die Micelle zumindest in einer Richtung weitgehend aufgeteilt wird, denn eine Dicke von etwa 8 Å entspricht höchstens zwei übereinanderliegenden $C_6H_{10}O_5$-Gruppen. Über die Länge der Micelle nach Umlösung lässt sich jedoch aus diesen Ausbreitungsversuchen kaum etwas sagen. Bemerkenswert ist noch, dass die Filme, welche man durch Ausgiessen einer konzentrierten Lösung von kristallisierter Cellulose und durch Eintrocknenlassen erhält, brüchig sind[1]), während solche Filme aus faserigem Acetat ähnlich fest sind, wie das Cellophan; eine derartige Prüfung wird bei Kunstseidenpräparaten häufig vorgenommen. Im Gegensatz dazu sind die ausserordentlich dünnen, submikroskopischen Filme von faseriger und kristallisierter Cellulose so wenig verschieden.

Eine uns ebenfalls von Prof. Hess zur Verfügung gestellte Nitrocellulose breitete sich aber ebensowenig aus wie Kollodium, beide gaben nur inhomogene Netze. Celluloidfilme (aus Amylacetat) sind

---

[1]) Nach Mitteilung von Prof. K. Hess.

absolut homogen, sehr fest und ohne Störungen; sie lassen sich wenig komprimieren und brechen in parallelen irreversiblen Falten. Ihre Dicke beträgt ungefähr 30 Å, während BARTON und HUNT[1]) angeben, bis zu 10 Å homogene Filme erhalten zu haben. Sie messen aber nur die Dicke des 30 Å dicken Films durch eine interferometrische Methode und berechnen dann die Dicke des dünneren Films unter der Annahme, dass gleiche Mengen verschiedener Lösungen des Celluloids sich gleich weit ausbreiten, und der Film dann bei einer halb (drittel, viertel) so konzentrierten Lösung wie die ursprüngliche war, halb (drittel, viertel) so dick ist als vorher. Hier liessen sich die Verfasser durch die gleich weite Ausbreitung des Lösungsmittels, unabhängig vom Gehalt an gelöstem täuschen; denn allgemein hat man gefunden, dass bei der idealen Ausbreitung die Filmdicke nicht proportional mit der Verdünnung der Lösung fällt, sondern hiervon vollkommen unabhängig ist, wenn man dem Film eine genügende Fläche zur Ausbreitung gibt.

XIV.

Bevor wir die ultramikroskopische Methode benutzten, hatten wir Versuche gemacht, Kautschuk zu dünnen Filmen aus seinen Lösungen auszubreiten, ausgehend von dem Gedanken, dass Kautschuk durch seine Eiweisshüllen genügend polar sei, um sich ebenso zu verhalten wie es GORTER bei Eiweiss fand. Es wäre dann vielleicht möglich gewesen, aus diesen Versuchen etwas über die Grösse des Kautschukmoleküls bzw. der Micelle auszusagen. Inzwischen hat KEENAN[2]) bei Versuchen auf Wasser festgestellt, dass hier keine guten Filme zu erhalten sind, während er auf Quecksilber zu Filmen bis zu 1·5 Å Dicke kam, über deren Homogenität natürlich schwer etwas auszusagen ist. Auch unsere Versuche gaben durchaus keine untereinander übereinstimmenden Ergebnisse; ihr Verlauf war von den verschiedensten Faktoren abhängig. Nur qualitativ liess sich der Einfluss der Viscosität der Lösung auf die Grösse der sich bildenden Haut feststellen. Quantitativ war keine Proportionalität zu finden, obwohl die Konzentration der Lösung einen starken Einfluss auf die Ausbreitungsgrösse hatte. Die Verschiedenheit der Präparate war hier natürlich von allergrösstem Einfluss; Solkautschuk, der vollkommen eiweissfreie, ätherlösliche Kautschuk nach PUMMERER[3]), gab Filme, die bei 10 Dyn Druck sich vollkommen zusammenzogen, während technische Lösungen von Rohgummi beständige Häutchen gaben, die bei Dilatation des weitgehend komprimierten Films sich scheinbar wieder ausdehnten. Totgewalzter Kautschuk bedeckte ungefähr ein Sechstel der Fläche wie eine technische Lösung bei gleicher Konzentration. Ebensowenig waren die Ergebnisse bei Balata- und Guttaperchapräparaten reproduzierbar. Die optische Prüfung zeigte, dass die Ergebnisse gar nicht anders sein konnten. Es bildet sich bei keiner der drei Substanzen eine homogene Haut aus.

[1]) BARTON und HUNT, loc. cit., S. 430. [2]) KEENAN, loc. cit., S. 403.
[3]) PUMMERER, Kautschuk, S. 85. 1926.

Kautschuk gibt Fäden und kleine Aggregate, Bäumchen, die sehr hell sind und sich zu einer inhomogenen Haut zusammenschieben. In ihr sind Lücken, und gelegentlich wird innerhalb der Lücken irgendeine Verunreinigung durch radial ausstrahlende Fäden festgehalten. Die scheinbare Reversibilität beim Wiederausdehnen beruht nur darauf, dass sich bei manchen, durchaus nicht bei allen Präparaten, die Haut zu grösseren Aggregaten wieder aufteilt. Diese bieten dann erneutem Zusammenschieben, sobald sie sich berühren, einen Widerstand, obwohl noch viel Lücken zwischen ihnen bestehen. Charakteristische Unterschiede zwischen einem wenig und einem totmastizierten Kautschuk zeigten sich nicht, die Teilchen sind schon so dick, dass Helligkeitsunterschiede kaum noch wahrzunehmen sind. Guttapercha besteht immer (auf H_2O und HCl bei 20° und 35°) aus inhomogenen Schollen. Balata bildet dagegen zahlreiche kleine Einzelteilchen, die sich bei Kompression zu recht homogener Haut zusammenschieben lassen. Auf Wasser bei Zimmertemperatur verteilt sich die Haut danach nur noch wenig, auf Säure bei 33° zerfällt sie bei Dilatation wieder in wenig kleine Einzelteilchen.

Als Beispiel eines Harzes wählten wir noch einen aus Kauriholz extrahierten ausgeschmolzenen Kopal. War er in Aceton gelöst, so wurde der Kopal beim Ausspritzen einfach in der Oberfläche ausgefällt, ganz wie bei Bereitung einer Mastixsuspension, und man erhielt eine zweidimensionale Suspension; nur wenige Teilchen kamen in die darunterliegende Lösung. Aus Amylacetatlösung ergab der Kopal eine inhomogene Haut aus Maschen und braunen Schollen.

XV.

Es wurde bisher in der Arbeit fast ganz vermieden zu erwähnen, ob der Film fest oder flüssig ist, da diese Frage einer prinzipiellen Klärung bedarf. Auch Katz und Samwel[1]) betonen, dass in der Literatur über die Frage, ob die Schichten als fest oder flüssig aufzufassen seien, noch Unsicherheit herrscht. Nach unseren Beobachtungen darf man die meisten Filme nicht mit festen oder flüssigen Substanzen vergleichen, sondern in den meisten Fällen ähneln sie vielmehr plastischen Massen, die, an sich fest, bei relativ grossen Kräften doch ihre Form ändern können. Man kann zwar nach unseren Versuchen von einer Reihe von Substanzen einwandfrei sagen, dass sie zum mindesten im Gesichtsfeld des Mikroskops fest sind und nicht mehr wandern. Diese Substanzen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Auch einige wenige scheinen so beweglich zu sein, dass wir sie flüssig nennen möchten (Tabelle 4); wir tun dies dann, wenn bei ungekühltem Licht sofort nach Wegnahme der Küvette durch die Erwärmung im Brennfleck ein Wegfliessen der Substanz (sichtbar durch die Verunreinigungen) radial nach allen Seiten zu beobachten ist. Doch ist auch bei diesen Substanzen viel häufiger das Bild so, dass der Film

[1]) Katz und Samwel, loc. cit., S. 404.

sich zwar unter dem Mikroskop wegbewegt, er fliesst, aber hierbei behalten verschiedene Punkte des Films ihre relative Lage zueinander bei. Der Film ist hochviscos, plastisch. Dies zeigt etwa Ölsäure oder in besonders hohem Masse Methylcellulose, die nur ganz langsam wandert. Durch diese, wenn auch langsame Beweglichkeit kann man auch verstehen, dass die Filme nach Ausbreitung überhaupt die Form annehmen können, die ihnen durch Schalenränder und Barrieren geboten werden, da die anfängliche Form sich ja nur nach der Ausbreitung des Lösungsmittels richtet.

Tabelle 4.

Feste Filme			Flüssige Filme		
Substanz	auf Lösung	T°	Substanz	auf Lösung	T°
Palmitinsäure	H_2O	bis 25	Palmitinsäureäthylester	immer	
Stearinsäure	HCl	„ 20	α-Brompalmitinsäure	HCl	18
α-Brompalmitinsäure	H_2O	18	Laurinsäure	H_2O	20
Tripalmitin	H_2O	18	Leinöl	immer	
Erucasäure	H_2O	bis 20	Cholesterin	„fast flüssig“	
Ricinolsäure	H_2O	18			
Holzöl	H_2O	18			
Cephalin	immer				
Hämoglobin	HCl	20			
Casein	HCl	20			
Celluloid	immer				

XVI.

Die Anwendung der neuen Untersuchungsmethode bei der Prüfung „monomolekularer“ Filme hat also gezeigt, dass die von Langmuir und Adam so ausführlich untersuchten Filme bei langsamer Kompression, bei der lokale Überkompression vermieden wird, durchaus homogen sind, und dass die theoretischen Schlussfolgerungen, die unter Voraussetzung der Homogenität aus dem mechanischen Verhalten gezogen werden, für die aliphatischen, einfach gebauten Substanzen berechtigt sind. Es konnte auch bestätigt werden, dass manche hochmolekularen Stoffe sich zu erstaunlich dünnen Filmen ausbreiten lassen, wobei besonders auffallend ist, dass ein Eiweisskörper vom Molekulargewicht 64000 einen homogenen Film von nur 10 Å Dicke gibt, dass also das Molekül in dem Film zu einer dünnen Scheibe deformiert sein muss. Andererseits aber ergibt sich auch, dass man allein nach

dem mechanischen Verhalten die Filme nicht beurteilen darf, will man sich nicht durch Filme täuschen lassen, die etwa die Netzstruktur des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters oder die Schollen des Dibenzalbenzidins oder auch die Kolloidteilchen des Caseinfilms zeigen.

Zusammenfassung.

Es wurde als zusätzliche Untersuchungsmethode der „monomolekularen" Filme die Dunkelfeldbeobachtung eingeführt.

1. Die Filme der aliphatischen Verbindungen sind bei geringer Kompression homogen. Während des Überganges von dem flachen zum steilen Anstieg der Druck-Oberflächenkurve treten bei einer Reihe von Stoffen Grenzen auf, die wahrscheinlich Gebiete hoher Dichte von solchen niederer Dichte trennen. Bei hoher Kompression scheiden sich Kolloidteilchen ab, die sich unter Umständen wieder auflösen. Der Kollaps konnte eingehend verfolgt werden.

2. Die neu untersuchten Substanzen, von denen auch Mesophasen bekannt sind, bilden keine homogenen Filme. *p*-Azoxybenzoesäureäthylester gibt einen Film, der in der Kälte aus einem Netz, in der Wärme aus Kolloidteilchen mit lebhafter Brownscher Bewegung besteht.

3. Eiweiss gibt je nach Versuchsbedingungen homogene Filme oder in einen festen Film eingebettete Kolloidteilchen.

4. Cellulosederivate geben homogene Filme oder inhomogene Netze, je nach der Natur des Präparats.

5. Kautschuk kann unter keinen Versuchsbedingungen homogene Filme bilden, sondern gibt nur grosse Einzelteilchen, die sich zu inhomogener Haut zusammenschieben lassen.

6. Die Frage, ob ein Film fest oder flüssig ist, lässt sich oft nicht eindeutig beurteilen. Viele Filme scheinen sich wie weiche plastische Massen zu verhalten.

Herrn Prof. Freundlich sind wir für sein dauerndes Interesse und stete Anregung zu grossem Dank verpflichtet.

Über Atomrefraktionen des Stickstoffs.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 25. 3. 30.)

Es werden die Refraktionsäquivalente für den Stickstoff in organischen Verbindungen mit den Atomgruppen $N=C$ und $N-CO$ abgeleitet.

Bekanntlich ist der Einfluss eines Stickstoffatoms auf die Molekularrefraktion organischer Verbindungen je nach seiner Bindungsart äusserst wandelbar. Man kommt daher bei allem Bestreben, die Zahl der verschiedenen Refraktionsäquivalente des Stickstoffs möglichst zu beschränken, aus praktischen Gründen doch nicht darum herum, für den Stickstoff selber oder für stickstoffhaltige Gruppen eine ganze Reihe von Atomrefraktionen aufzustellen. Ein Teil dieser Konstanten ist mit genügender Sicherheit bestimmt, bei einem anderen erschienen jedoch ergänzende Untersuchungen nötig. Über einen Teil dieser Arbeit, der sich auf die Atomrefraktionen von $N^{=C}$ und N^{-CO} bezieht, wird im folgenden berichtet.

I. Atomrefraktionen vom Carbimstickstoff.

Mit den Konstanten des Carbimstickstoffs hat sich bereits Brühl[1]) eingehend beschäftigt; später hat Eisenlohr[2]) bei seiner Neuberechnung der Atomrefraktionen die Brühlschen Werte einer Nachprüfung unterzogen.

Es ist charakteristisch für die — wie Brühl einmal sagte — „Proteus"-Natur des Stickstoffs, dass es nicht nur eine Art von Refraktionsäquivalenten für $N^{=C}$ gibt, sondern dass diese verschieden sind, je nachdem die dritte Valenz des Stickstoffatoms an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist. Wieder andere Werte würden für Verbindungen mit Schwefel und ähnlichen Elementen zu erwarten sein, doch soll darauf hier nicht eingegangen werden.

Der Fall $^{O-}N^{=C}$, der in den Oximen und deren Äthern vorliegt, darf als erledigt angesehen werden, denn namentlich Brühl[3]) und

1) Brühl, vgl. besonders Z. physikal. Ch. **79**, 26. 1912. 2) Eisenlohr, Z. physikal. Ch. **79**, 137. 1912. 3) Brühl, Z. physikal. Ch. **16**, 520. 1895.

TRAPESONZJANZ[1]) haben ausreichendes Beobachtungsmaterial über derartige Körper beigebracht. Die von EISENLOHR[2]) daraus berechneten Werte können nach geringfügigen Korrekturen[3]) benutzt werden. Sie folgen hier:

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
$O-N=C$	3·851	3·901	0·167	0·239

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Oximen liegt für Carbimidderivate mit $C-N=C$ nur ein sehr dürftiges Material vor. BRÜHL[4]) führt nur drei Verbindungen dieser Art an: das Propylidenpropylamin $CH_3.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.CH_3$, das i-Amyliden-i-amylamin $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ und das Dipropylcarbimid $CH_3.CH_2.CH_2.N:C:N.CH_2.CH_2.CH_3$. Es kommt hinzu, dass das Präparat des zweiten Körpers nach Ansicht von BRÜHL vielleicht nicht ganz einheitlich war, und die dritte Substanz zur Ableitung der Grundkonstanten nicht geeignet erscheint. Denn in ihrem Molekül kommt ein kumuliertes System von Doppelbindungen vor, das möglicherweise, ähnlich wie die Atomgruppierung $.C:C:C.$[5]), das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen erhöhen kann.

EISENLOHR[6]) hat keine eigenen Beobachtungen über diese Verbindungen ausgeführt, sondern sich damit begnügt, aus den Daten der ersten und dritten jener Substanzen die Atomrefraktionen für den Stickstoff zu berechnen. Er kommt so zu den Werten:

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
$C-N=C$	3·740	3·776	0·139	0·220

Schon vor einigen Jahren wurde mitgeteilt[7]), dass neuere Bestimmungen etwas abweichende Zahlen geliefert haben, nämlich:

$C-N=C$	4·03	4·10	0·16	0·25.

Das Beobachtungsmaterial wurde damals nicht veröffentlicht, da es noch in einigen Punkten ergänzt und nachgeprüft werden sollte. Die Bestimmungen von BRÜHL am Propylidenpropylamin und Isoamylidenisoamylamin wurden an frisch dargestellten Präpa-

[1]) TRAPESONZJANZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1428. 1893. [2]) EISENLOHR, loc. cit., S. 140. [3]) Vgl. AUWERS und OTTENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 456. 1924. [4]) BRÜHL, loc. cit., S. 30. [5]) AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1124. 1918. [6]) EISENLOHR, loc. cit., S. 137. [7]) AUWERS und OTTENS, loc. cit., S. 457.

raten wiederholt, wobei sich herausstellte, dass BRÜHL von der zweiten Substanz offenbar eine genügend reine Probe untersucht hat. Ergänzt wurden diese Bestimmungen durch Beobachtungen am Isobutylidenpropylamin und Isobutylidenisoamylamin. Auch konnten einige Daten benutzt werden, die DELÉPINE[1]) für das Äthylidenisobutylamin, Isobutylidenäthylamin und Isobutylidenisobutylamin festgestellt hat. Aus diesem Material berechnen sich folgende Werte:

Tabelle 1. Alkylidenamine.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$CH_3.CH:N.CH_2.CH(CH_3)_2$	—	4·33	—	—
2	$(CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_3$	—	4·02	—	—
3	$CH_3.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.CH_3$	3·92	3·95	0·15	0·25
4	$(CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_2.CH_3$	3·95	4·00	0·13	0·33
		3·97	3·99	0·16	0·24
5	$(CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH(CH_3)_2$	—	4·25	—	—
6	$(CH_3)_2CH.CH:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	4·05	4·02	0·15	0·24
7	$(CH_3)_2CH.CH_2.CH:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	4·18	4·17	0·17	0·25
	$^{C-}N^{=C}$ (Mittel)	4·01	4·09	0·15	0·26

Die erhaltenen Mittelwerte stimmen fast genau mit den bereits veröffentlichten Zahlen überein. Die früher gegebenen Konstanten, die bereits mehrfach bei Berechnungen benutzt wurden, dürfen daher als die Atomrefraktionen von $^{C-}N^{=C}$ beibehalten werden.

Um die Refraktionsäquivalente für $^{H-}N^{=C}$, d. h. für den Stickstoff in Carbimiden mit freier Iminogruppe, einwandfrei festzustellen, müsste man konjugationsfreie aliphatische Aldimine oder Ketimine untersuchen können. Aber solche Substanzen sind bis jetzt nicht bekannt. Wohl haben MOUREU und MIGNONAC[2]) eine sorgfältige Untersuchung über aliphatisch-aromatische und rein aromatische Ketimine durchgeführt, aber über die von ihnen geplanten Versuche zur Darstellung rein aliphatischer Imine ist nichts in die Öffentlichkeit gelangt. Nach den eigenen Andeutungen jener Autoren ist zu vermuten, dass diese Verbindungen wenig beständig und namentlich gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sein werden, so dass ihre Darstellung nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln gelingen dürfte.

[1]) DELÉPINE, Ann. Chim. (8) **25**, 559. 1912. [2]) MOUREU und MIGNONAC, Ann. Chim. (9) **14**, 322. 1920.

So bleiben zur Ableitung von Refraktionsäquivalenten für $^{H-}N^{=C}$ vorläufig nur die Iminoäther $R-C\langle^{NH}_{O.R'}$ (R = Alkyl oder Alkoxyl, R' = Alkyl) übrig. Im Gegensatz zu Brühl, der den Alkoxylgruppen in diesen Verbindungen keinen besonderen Einfluss auf die Atomrefraktionen des Stickstoffs beimisst, glaubt allerdings Eisenlohr, dass die Kryptokonjugation zwischen der Doppelbindung und den Restvalenzen des Sauerstoffs sich optisch auswirken müsse. Aus zahlreichen Beobachtungen geht jedoch hervor, dass der Zutritt eines Sauerstoffatoms an eine einzelne Doppelbindung keinen Anlass zu optischen Anomalien gibt; erst wenn Hydroxyl oder Alkoxyl endständig an ein konjugiertes System von Doppelbindungen treten, steigern sie die bereits vorhandenen Exaltationen in kräftiger Weise. Käme wirklich dem System I in den Iminoäthern eine spezifische optische Wirkung zu, so sollte man eine ähnliche von dem System II in den Oximäthern erwarten:

$$\text{I. } :::\underset{\substack{|\\R}}{O}-\underset{\substack{|\\R'}}{C}=N-H \qquad \text{II. } R-\underset{\substack{|\\R'}}{C}=N-\underset{\substack{|\\R''}}{O}:::: \qquad \text{III. } R-\underset{\substack{|\\R'}}{C}=N-R''$$

Die beiden Körpergruppen zeigen jedoch ein verschiedenes spektrochemisches Verhalten, und die Tatsache, dass dem Stickstoff in den Oximen und deren Äthern nahezu die gleichen Refraktionsäquivalente zukommen wie in den Alkylidenaminen (III) beweist am besten, dass die fraglichen Kryptokonjugationen optisch ohne Einfluss sind.

Es ist daher Brühl beizupflichten, wenn er die niedrigeren Atomrefraktionen des $^{H-}N^{=C}$ auf den Umstand zurückführt, dass in den Iminoäthern die dritte Valenz des Stickstoffs mit Wasserstoff statt Kohlenstoff oder Sauerstoff abgesättigt ist. Auch die Refraktionsäquivalente des Stickstoffs in den Aminen sinken ja mit steigendem Wasserstoffgehalt der basischen Gruppe.

Das bis jetzt über Iminoäther vorliegende spektrochemische Material beschränkt sich zwar auf wenige Verbindungen, stimmt aber, wenn man vom Isocaproniminoäthyläther absieht, unter sich so gut überein, dass von der Untersuchung weiterer Vertreter dieser Körpergruppe abgesehen werden konnte. Nur am Iminokohlensäureäthylester wurde eine neue Reihe von Bestimmungen ausgeführt.

Bei der folgenden Ableitung der Atomrefraktionen sind die etwas abweichenden Werte des Capronsäurederivats nicht mitbenutzt worden,

raten wiederholt, wobei sich herausstellte, dass Brühl von der zweiten Substanz offenbar eine genügend reine Probe untersucht hat. Ergänzt wurden diese Bestimmungen durch Beobachtungen am Isobutylidenpropylamin und Isobutylidenisoamylamin. Auch konnten einige Daten benutzt werden, die Delépine[1]) für das Äthylidenisobutylamin, Isobutylidenäthylamin und Isobutylidenisobutylamin festgestellt hat. Aus diesem Material berechnen sich folgende Werte:

Tabelle 1. Alkylidenamine.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$CH_3 . CH : N . CH_2 . CH(CH_3)_2$	—	4·33	—	—
2	$(CH_3)_2CH . CH : N . CH_2 . CH_3$	—	4·02	—	—
3	$CH_3 . CH_2 . CH : N . CH_2 . CH_2 . CH_3$	3·92	3·95	0·15	0·25
4	$(CH_3)_2CH . CH : N . CH_2 . CH_2 . CH_3$	3·95	4·00	0·13	0·33
		3·97	3·99	0·16	0·24
5	$(CH_3)_2CH . CH : N . CH_2 . CH(CH_3)_2$	—	4·25	—	—
6	$(CH_3)_2CH . CH : N . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	4·05	4·02	0·15	0·24
7	$(CH_3)_2CH . CH_2 . CH : N . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	4·18	4·17	0·17	0·25
	$C-N=C$ (Mittel)	4·01	4·09	0·15	0·26

Die erhaltenen Mittelwerte stimmen fast genau mit den bereits veröffentlichten Zahlen überein. Die früher gegebenen Konstanten, die bereits mehrfach bei Berechnungen benutzt wurden, dürfen daher als die Atomrefraktionen von $C-N=C$ beibehalten werden.

Um die Refraktionsäquivalente für $H-N=C$, d. h. für den Stickstoff in Carbimiden mit freier Iminogruppe, einwandfrei festzustellen, müsste man konjugationsfreie aliphatische Aldimine oder Ketimine untersuchen können. Aber solche Substanzen sind bis jetzt nicht bekannt. Wohl haben Moureu und Mignonac[2]) eine sorgfältige Untersuchung über aliphatisch-aromatische und rein aromatische Ketimine durchgeführt, aber über die von ihnen geplanten Versuche zur Darstellung rein aliphatischer Imine ist nichts in die Öffentlichkeit gelangt. Nach den eigenen Andeutungen jener Autoren ist zu vermuten, dass diese Verbindungen wenig beständig und namentlich gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sein werden, so dass ihre Darstellung nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln gelingen dürfte.

---

[1]) Delépine, Ann. Chim. (8) **25**, 559. 1912. [2]) Moureu und Mignonac, Ann. Chim. (9) **14**, 322. 1920.

So bleiben zur Ableitung von Refraktionsäquivalenten für $^{H-}N^{=C}$ vorläufig nur die Iminoäther $R-C\langle{}^{NH}_{O.R'}$ (R = Alkyl oder Alkoxyl, R' = Alkyl) übrig. Im Gegensatz zu Brühl, der den Alkoxylgruppen in diesen Verbindungen keinen besonderen Einfluss auf die Atomrefraktionen des Stickstoffs beimisst, glaubt allerdings Eisenlohr, dass die Kryptokonjugation zwischen der Doppelbindung und den Restvalenzen des Sauerstoffs sich optisch auswirken müsse. Aus zahlreichen Beobachtungen geht jedoch hervor, dass der Zutritt eines Sauerstoffatoms an eine einzelne Doppelbindung keinen Anlass zu optischen Anomalien gibt; erst wenn Hydroxyl oder Alkoxyl endständig an ein konjugiertes System von Doppelbindungen treten, steigern sie die bereits vorhandenen Exaltationen in kräftiger Weise. Käme wirklich dem System I in den Iminoäthern eine spezifische optische Wirkung zu, so sollte man eine ähnliche von dem System II in den Oximäthern erwarten:

$$\text{I. } :::\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{O}}-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=N-H \qquad \text{II. } R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=N-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{O}}:::: \qquad \text{III. } R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=N-R''$$

Die beiden Körpergruppen zeigen jedoch ein verschiedenes spektrochemisches Verhalten, und die Tatsache, dass dem Stickstoff in den Oximen und deren Äthern nahezu die gleichen Refraktionsäquivalente zukommen wie in den Alkylidenaminen (III) beweist am besten, dass die fraglichen Kryptokonjugationen optisch ohne Einfluss sind.

Es ist daher Brühl beizupflichten, wenn er die niedrigeren Atomrefraktionen des $^{H-}N^{=C}$ auf den Umstand zurückführt, dass in den Iminoäthern die dritte Valenz des Stickstoffs mit Wasserstoff statt Kohlenstoff oder Sauerstoff abgesättigt ist. Auch die Refraktionsäquivalente des Stickstoffs in den Aminen sinken ja mit steigendem Wasserstoffgehalt der basischen Gruppe.

Das bis jetzt über Iminoäther vorliegende spektrochemische Material beschränkt sich zwar auf wenige Verbindungen, stimmt aber, wenn man vom Isocaproniminoäthyläther absieht, unter sich so gut überein, dass von der Untersuchung weiterer Vertreter dieser Körpergruppe abgesehen werden konnte. Nur am Iminokohlensäureäthylester wurde eine neue Reihe von Bestimmungen ausgeführt.

Bei der folgenden Ableitung der Atomrefraktionen sind die etwas abweichenden Werte des Capronsäurederivats nicht mitbenutzt worden,

da sich höhere Glieder einer Verbindungsreihe im allgemeinen weniger für diesen Zweck eignen. Es bleiben demnach der Acet-, Propion- und Kohlensäureiminoäther übrig.

Tabelle 2. Iminoäther.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$CH_3-\underset{\underset{NH}{\Vert}}{C}-OC_2H_5$	3·134	3·156	0·090	0·134 [1]
2	$CH_3 . CH_2-\underset{\underset{NH}{\Vert}}{C}-OC_2H_5$	2·929	2·954	0·083	0·131 [1]
3	$C_2H_5O-\underset{\underset{NH}{\Vert}}{C}-OC_2H_5$	3·050 2·950	3·086 2·984	0·090 0·092	0·132 [1]
	$^{H-}N^{=C}$ (Mittel)	3·02	3·05	0·09	0·13 [2]

Dass diese Werte nicht nur für Iminoäther, sondern allgemein für konjugationsfreie Iminoverbindungen beliebiger Art zutreffen werden, lässt sich noch durch folgende Überlegung stützen:

Aus den Werten von M_D, die sich aus den Beobachtungen von Moureu und Mignonac an Ketiminen der Form Aryl-$\underset{\underset{NH}{\Vert}}{C}$-Alkyl berechnen, ergibt sich für r_D die Zahl 3·64, deren grössere Höhe durch die aktive Konjugation in diesen Substanzen bedingt ist. Leitet man andererseits den Wert von r_D für O'' aus den Molrefraktionen des Acetophenons und seiner Homologen ab, so findet man 2·93 statt des üblichen Wertes 2·21, der für konjugationsfreie Substanzen gilt. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist ganz ähnlich wie zwischen den beiden N-Werten 3·02 und 3·64. Man darf daraus schliessen, dass die oben gegebenen Zahlen die wahren Atomrefraktionen von $^{H-}N^{=C}$ darstellen, oder zum mindesten nur wenig von ihnen abweichen werden.

Für den Stickstoff in der Bindungsform $^{N-}N^{=C}$ haben weder Brühl noch Eisenlohr Refraktionsäquivalente abzuleiten gesucht, denn die von Brühl untersuchten Ketazine mit der Atomgruppierung $C=N-N=C$ waren ihrer Konjugation wegen hierfür nicht ge-

[1]) Aus Brühlschen Beobachtungen berechnet.

[2]) Wenn es sich um Refraktionsäquivalente von Elementen handelt, die in den betreffenden Bindungsformen in der Regel nur ein- bis zweimal in einem Molekül vorkommen, erscheint es angezeigt, die Konstanten nur mit zwei Dezimalen anzugeben, zumal wenn das Beobachtungsmaterial spärlich ist. Denn Werte mit drei Dezimalen würden eine nicht vorhandene Genauigkeit vortäuschen.

eignet. Das gegebene Material für die Ermittlung jener Atomrefraktionen sind die aliphatischen Hydrazone und Alkylhydrazone, doch stiess man, wie seinerzeit bereits kurz angedeutet wurde[1]), bei der Bearbeitung dieser Aufgabe auf verwickelte Verhältnisse, die ziemlich umfangreiche Untersuchungen erforderlich machten. Von deren Ergebnissen soll hier nur das Wesentliche mitgeteilt werden.

Die erste Schwierigkeit bestand in der Beschaffung vollkommen einwandfreier Präparate der erforderlichen Hydrazone. Dies machte sich besonders bei der Darstellung einfacher Monoalkylhydrazone unangenehm bemerkbar. Beispielsweise wurden bei der Umsetzung von Methylhydrazin mit den niederen aliphatischen Aldehyden und Ketonen niemals einheitliche Substanzen gewonnen, sondern die Reaktionsprodukte gingen innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen über, und nur durch wiederholte Rektifikation konnten schliesslich leidlich konstant siedende Fraktionen erhalten werden. Der Hauptgrund für diesen unerwünschten Verlauf der Reaktionen dürfte darin zu suchen sein, dass nicht nur die Aminogruppe der Hydrazine, sondern auch ihre Alkylaminogruppe an der Umsetzung teilnimmt, wie dies beispielsweise für die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Methylhydrazin sicher festgestellt worden ist[2]). Suchte man der Bildung von Nebenprodukten dadurch vorzubeugen, dass man die Hydrazine im Überschuss anwandte, so machte die Beseitigung des unverbrauchten Hydrazins Schwierigkeiten, da fraktionierte Destillation, zumal beim Arbeiten in kleinem Massstab, ein unsicheres Mittel, Behandlung der Rohprodukte mit chemischen Agenzien aber gefährlich war, da diese einfachen Hydrazine durch verdünnte Säuren, ja selbst durch Wasser mehr oder weniger leicht hydrolysiert werden.

Die Unsicherheit über die Beschaffenheit der Endprodukte wurde schliesslich noch dadurch vermehrt, dass anscheinend die Analysen dieser Substanzen nicht immer normal verliefen, namentlich die Stickstoffbestimmungen zu niedrig ausfielen. Möglicherweise hatten auch die Präparate beim Stehen bereits Stickstoff verloren, ohne dass dies äusserlich bemerkbar gewesen wäre. Manche Angaben in der Literatur deuten auf ähnliche Beobachtungen hin[3]).

So kam es, dass von all den, meist mehrfach dargestellten und untersuchten, Präparaten schliesslich nur drei übrigblieben, die als

---

[1]) Auwers und Kohlhaas, Lieb. Ann. **437**, 42. 1924. [2]) Harries, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 62. 1898. [3]) Vgl. z. B. Curtius und Pflug, J. pr. Ch. (2) **44**, 543. 1891.

unbedingt rein angesehen werden durften. Die aus diesem Material abgeleiteten Atomrefraktionen für $^{N-}N^{=C}$ sind in der Tabelle 3a wiedergegeben.

Tabelle 3a. Aliphatische Hydrazone.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$(CH_3)(CH_3)>C=N.NH_2$	3·517	3·578	0·174	0·297
2	$((CH_3)_3C)(CH_3)>C=N.NH_2$	3·618	3·671	0·177	0·310
3	$(C_2H_5)(CH_3)>C=N.NH.C_4H_9$	3·613	3·692	0·242	0·431[1]
	$^{N-}N^{=C}$ (Mittel)	3·583	3·647	0·198	0·346

Ich lasse noch die Zahlen folgen, die sich aus den Beobachtungen an vier anderen Hydrazinen ergeben. Die Reinheit dieser Präparate blieb zweifelhaft.

Tabelle 3b. Aliphatische Hydrazone.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$CH_3-CH=N.NH.CH_3$	3·12	3·15	0·14	0·25[1]
2	$CH_3-CH_2-CH=N.NH.CH_3$	3·30	3·36	0·15	0·28
3	$(CH_3)(CH_3)>C=N.NH.CH_3$	3·56	3·63	0·22	0·38
4	$(C_2H_5)(CH_3)>C=N.NH.CH_3$	3·55	3·62	0·22	0·40
	$^{N-}N^{=C}$ (Mittel)	3·38	3·44	0·18	0·33

Wieweit die Schwankungen der Werte durch die Beschaffenheit der Präparate oder durch die Verschiedenheit der Struktur — Derivate von Aldehyden und von Ketonen — bedingt sind, lässt sich nicht sagen. Erwähnt sei noch, dass aus den Angaben von LOCHTE, NOYES und BAILEY[2]) über Dichte und Brechungsindex des Acetonisopropylhydrazons $(CH_3)_2C=N.NH.CH(CH_3)_2$ sich für r_D der Wert 3·906 berechnet. Noch höhere Werte für $^{N-}N^{=C}$ ergaben sich aus Messungen am Acetaldehyddiäthylhydrazon $CH_3.CH=N.N(C_2H_5)_2$, da aber die Reinheit des Präparats seinerzeit nicht durch eine Analyse

[1]) Extrapoliert. [2]) LOCHTE, NOYES und BAILEY, J. Am. chem. Soc. 44, 2558. 1922.

kontrolliert worden ist, soll von der Wiedergabe der Zahlen abgesehen werden.

Die mit Hilfe der besten Präparate gewonnenen Werte der Atomrefraktionen sind etwas höher als die früher mitgeteilten Zahlen. Es empfiehlt sich jedoch nicht, sie an Stelle jener zu setzen. Denn aus der Gesamtheit der an Hydrazonen angestellten spektrochemischen Untersuchungen gewinnt man den Eindruck, dass Besonderheiten im Bau dieser Substanzen ihr optisches Verhalten stärker beeinflussen, als dies bei anderen Körpergruppen der Fall zu sein pflegt. Werte für $^{N-}N^{=C}$, die für jedes einzelne Hydrazon zutreffend sind, werden daher überhaupt nicht zu erhalten sein. Es kommt hinzu, dass das Gesamtmittel aus den beiden oben gegebenen Mitteln nur wenig von den früher veröffentlichten Zahlen abweicht. Vor allem aber sind jene Werte bereits bei den Untersuchungen über Pyrazole, Indazole und verwandte Substanzen in ausgedehntem Mass verwendet worden. Wollte man jetzt abgeänderte Zahlen benutzen, so würden neue Beobachtungen mit den älteren nicht direkt vergleichbar sein. Eine Neuberechnung der alten Beobachtungen würde aber eine Zeit- und Kraftverschwendung bedeuten, da die Differenzen der beiden Zahlenreihen für die Refraktionsäquivalente von $^{N-}N^{=C}$ verhältnismässig nur gering und — was wichtiger ist — praktisch bedeutungslos sind. Denn bei der spektrochemischen Konstitutionserforschung kommt es in der Regel nicht so sehr auf die absolute Grösse der $E\Sigma$-Werte, als auf ihr Verhältnis zueinander an. Beispielsweise würde sich an dem Ergebnis der seinerzeit mitgeteilten Untersuchungen[1]) über die spektrochemische Unterscheidung von Pyrazolinen verschiedener Art nicht das geringste ändern, wenn man an Stelle der früher benutzten Atomrefraktionen jene etwas höheren verwenden wollte. Denn etwaige kleine Fehler verteilen sich gleichmässig auf alle Beobachtungen und scheiden daher beim Vergleich aus. Es soll daher an den früheren Werten

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
$^{N-}N^{=C}$	3·40	3·46	0·19	0·34

festgehalten werden.

Ausser den besprochenen rein aliphatischen Hydrazonen wurde auch aus Gründen, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht,

[1]) Lieb. Ann. **458**, 175. 1927. **470**, 284. 1929.

eine grössere Zahl von Phenylhydrazonen, Phenylmethylhydrazonen und Phenyläthylhydrazonen aliphatischer Aldehyde und Ketone untersucht. Berechnet man aus den Beobachtungen die Atomrefraktionen für ${}^{N-}N^{=C}$ in diesen Verbindungen, so kommt man zu den in der Tabelle 4 verzeichneten Zahlen.

Tabelle 4. Phenyl- und Phenylalkylhydrazone.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$	Bemerkungen
1	$CH_3.CH_2.CH:N.NH.C_6H_5$	6·66	6·91	1·04	—	
2	$(CH_3)_2CH.CH:N.NH.C_6H_5$	6·50	6·77	1·03	1·80	
3	$(CH_3)_3C.CH:N.NH.C_6H_5$	*6·96*	*7·23*	*1·16*	—	Bei 57·3° untersucht.
4	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N.NH.C_6H_5$	6·59	6·86	1·02	—	Unterkühlt untersucht.
5	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C:N.NH.C_6H_5$	6·66	6·90	1·08	—	
6	$\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3\end{matrix}>C:N.NH.C_6H_5$	6·46	6·72	1·06	—	
7	$CH_3.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$	6·81	7·10	1·16	2·11	
8	$CH_3.CH_2.CH:N(CH_3).C_6H_5$	7·05	7·35	1·18	2·01	Mittelwerte.
9	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N.N(CH_3).C_6H_5$	5·71	5·87	0·79	1·54	Mittelwerte.
10	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C:N.N(CH_3).C_6H_5$	5·85	6·06	0·81	1·54	
11	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C:N.N(CH_3).C_6H_5$	5·61	5·81	0·79	1·31	Mittelwerte.
12	$CH_3.CH:N.N(C_2H_5).C_6H_5$	6·79	7·10	1·21	2·19	Mittelwerte.
13	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:N.N(C_2H_5).C_6H_5$	5·48	5·66	0·71	1·27	Mittelwerte.

Dass die gefundenen Werte wesentlich höher sind als die oben für ${}^{N-}N^{=C}$ abgeleiteten Atomrefraktionen, erklärt sich daraus, dass in diesen Hydrazonen das eine der beiden Stickstoffatome am Benzolkern haftet, hierdurch aber in bekannter Weise die Molekularrefraktion und -dispersion der Verbindungen erhöht wird. Jene Zahlen stellen also, wie ausdrücklich betont sei, nicht die wahren Refraktionsäquivalente von ${}^{N-}N^{=C}$ in jenen Substanzen dar, sondern sie sind nur Grössen, die für die Berechnung der „theoretischen“ Werte der mole-

kularen Refraktion und Dispersion solcher Hydrazone verwendet werden können.

Sie werden in erster Linie deswegen hier wiedergegeben, weil man an ihnen erkennen kann, dass die untersuchten Hydrazone in zwei optisch verschiedene Gruppen zerfallen. Zur ersten gehören die einfachen Phenylhydrazone der Aldehyde und Ketone; ferner die Phenylmethyl- und -äthylhydrazone der Aldehyde. Die zweite Gruppe bilden die Phenylalkylhydrazone der Ketone.

Die mittleren Werte von r für die beiden Gruppen sind folgende:

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
I	6·72	6·99	1·10	2·03
II	5·66	5·85	0·78	1·42

D. h.: sobald sämtliche verfügbaren Valenzen der Atomgruppe $> C = N - \underset{|}{N} - C_6H_5$ durch Alkyle abgesättigt sind, hat man Körper vor sich, die durch niedrigeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen gekennzeichnet sind. Dass Zusammendrängung von Alkylen und ähnlichen Gruppen auf engem Raum die spektrochemischen Konstanten herabsetzt, ist eine vielfach beobachtete Erscheinung; man braucht nur an die deprimierende Wirkung von gem.-Dialkylgruppen zu denken. Insofern wäre also auch die Sonderstellung jener Hydrazone verständlich. Auffallend ist nur, dass dieser Einfluss sich hier besonders stark geltend macht, obwohl umgekehrt bei den aliphatischen Aminen bekanntlich die Atomrefraktionen des Stickstoffs mit der Anhäufung von Alkylen nicht ab-, sondern zunehmen.

Die Beschaffenheit der untersuchten Proben ist in diesem Falle nicht in Zweifel zu ziehen, denn die Gewinnung reiner Präparate dieser Substanzen bot im allgemeinen keine Schwierigkeiten; auch wurde die Richtigkeit der Beobachtungen mehrfach an Vergleichspräparaten nachgeprüft und bestätigt gefunden. Nur das Diäthylketonphenylhydrazon lieferte wechselnde und zum Teil abweichende Werte, ohne dass es bis jetzt gelang, die Ursache zu ergründen. Die Bestimmungen sind daher vorläufig fortgelassen worden.

Bemerkt sei noch, dass diese Phenyl- und Phenylalkylhydrazone sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen Exaltationen aufweisen, die im Verhältnis zu denen aromatischer Basen auffällig hoch sind. Auch hierauf soll zur Zeit nicht weiter eingegangen werden,

da die Verhältnisse dieser optisch offenbar recht eigenartigen Körpergruppe zuvor noch näher erforscht werden müssen.

Von der Atomgruppe $-C=N-N=C-$ ist zu erwarten, dass sie, wie jedes andere konjugierte System, das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen erhöht. Schon Brühl[1]) hat sich mit dieser Frage beschäftigt und glaubte aus seinen Beobachtungen am Dimethyl- und Methyläthylketazin den Schluss ziehen zu dürfen, dass dies tatsächlich der Fall sei, und besonders die Dispersion ausserordentlich gesteigert werde. Letzteres ist jedoch ein Irrtum, der dadurch verschuldet wurde, dass Brühl mangels geeigneten Materials die ganz anders gebauten Imidoäther zum Vergleich heranzog.

Vergleicht man die Ketazine und Aldazine mit konjugationsfreien Hydrazinen, so stellen sich die Verhältnisse anders dar, denn aus den Brühlschen Beobachtungen und Messungen, die zur Ergänzung am Azin des Oenanthols ausgeführt wurden, ergeben sich für die Atomrefraktionen des $^{N-}N^{=C}$ in diesen Verbindungen folgende Werte:

Tabelle 5. Azine.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
1	$(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$	4·095	4·158	0·224	0·366
2	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>C=N-N=C<\frac{CH_3}{C_2H_5}$	4·119	4·185	0·227	0·360
3	$CH_3-(CH_2)_5-CH=N-N=CH-(CH_2)_5-CH_3$	4·214	4·305	0·246	—[2])
	$^{N-}N^{=C}$ (Mittel)	4·14	4·22	0·23	0·36

Vergleicht man diese Zahlen mit den oben für $^{N-}N^{=C}$ gegebenen Werten, so sieht man, dass die Konjugation auf die Refraktion normalerweise kräftig exaltierend wirkt, die Dispersion jedoch fast unverändert lässt. Auch dies ist eine Anomalie, für die es vorläufig an einer Erklärung fehlt.

Noch deutlicher tritt dies zutage, wenn man unter Benutzung der oben gegebenen normalen Atomrefraktionen von $^{N-}N^{=C}$ die sich für diese Azine ergebenden Exaltationen berechnet und sie mit denen ähnlicher konjugierter Systeme vergleicht.

Die Konjugation $-C=C-C=N-$ kommt in den bereits früher[3]) untersuchten Benzylidenalkylaminen $C_6H_5-CH=N.R$ vor. Das damit verwandte System $-C=C-N=C-$ enthält das Acetonanil

[1]) Brühl, Z. physikal. Ch. **79**, 33f. 1912. [2]) Mittelwerte. [3]) Auwers und Ottens, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 447. 1924.

$(CH_3)_2C=N.C_6H_5$, das aus diesem Grunde zum Vergleich dargestellt und optisch untersucht wurde. Bildet man die Mittelwerte aus den Ergebnissen der einzelnen Beobachtungsreihen, so bietet sich folgendes Bild:

Substanzen mit dem System	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %
$C=N-N=C$	+1·00	+1·01	+ 9
$C=C-C=N$	+0·89	+0·96	+40
$C=C-N=C$	+0·83	+0·93	+65

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit der Refraktionsüberschüsse war mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten; auch das Verhältnis der Dispersions- zu den Refraktionsüberschüssen bei den beiden letzten Systemen entbehrt nicht zahlreicher Analogien. Dagegen fällt der niedrige Wert von $E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ bei den Azinen völlig aus dem Rahmen sonstiger Erfahrungen heraus.

II. Atomrefraktionen vom Amidstickstoff.

Mit der Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Amidstickstoffs hat sich Brühl[1]) nur beiläufig beschäftigt. Von primären Säureamiden untersuchte er nur das Formamid, war aber geneigt, die aus diesen Beobachtungen berechneten Werte nicht als typisch anzusehen, sondern diesem einfachsten Amid eine Sonderstellung anzuweisen. Sekundäre Amide einfacher Fettsäuren hat Brühl nicht untersucht, sondern sich darauf beschränkt, Messungen an einigen Carbaminsäureestern, also Vertretern einer Sondergruppe, anzustellen. Auch systematische Untersuchungen über tertiäre Säureamide liegen von ihm nicht vor, denn die vier Verbindungen dieser Art, über die er berichtet, stellen ein ziemlich bunt zusammengewürfeltes Material dar.

Aus seinen Beobachtungen leitete Brühl Refraktionsäquivalente für $\overset{H}{C}=N-CO$ und $\overset{C}{C}=N-CO$ ab, die kleiner sind als die Werte für N^{II} und N^{III}, und zog daher den Schluss, dass der Zutritt einer Carbonylgruppe die Atomrefraktionen des Stickstoffs herabdrücke.

Später hat O. Schmidt[2]) eine grössere Zahl von Mono- und Dialkylformamiden, sowie von primären, sekundären und tertiären Urethanen optisch untersucht und aus seinen Messungen

[1]) Brühl, Z. physikal. Ch. **25**, 587ff. 1898. [2]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **58**, 528. 1907.

Refraktionsäquivalente für den Stickstoff in jeder einzelnen dieser Körpergruppen berechnet. Es braucht hier auf diese Zahlen nicht näher eingegangen zu werden, da sie keine praktische Bedeutung erlangt haben. Im wesentlichen zeigte SCHMIDT, dass die Werte in den Urethanen kleiner sind als in entsprechenden Formamiden, und im übrigen die Atomrefraktionen recht schwanken.

In ganz anderer Weise hat EISENLOHR[1]) die Frage behandelt. Er legte dem Stickstoff in den primären, sekundären und tertiären Säureamiden dieselben Refraktionsäquivalente bei, die ihm in den entsprechenden Aminen zukommen, und nahm an, dass durch die Kryptokonjugation der Carbonyldoppelbindung mit den Restvalenzen des Stickstoffs Exaltationen hervorgerufen und diese dann durch fortschreitenden Ersatz der drei Wasserstoffatome des Formamids durch „störende" Alkyle erst herabgedrückt und schliesslich in Depressionen verwandelt würden.

Der Vorzug dieser Auffassung ist, dass sie die Einführung neuer Refraktionsäquivalente vermeidet und ein anschauliches Bild von den Verhältnissen bei einfachen Säureamiden jeglicher Art zu entwerfen gestattet. Aber sie erscheint weniger geeignet, wenn es sich darum handelt, auf spektrochemischem Wege die Konstitution von Verbindungen aufzuklären, in denen Reste wie $CO.NH_2$, $CO.NHR$, $CONR_2$ usw. nur eine nebensächliche Rolle spielen, ihre optischen Besonderheiten daher nicht störend zum Ausdruck kommen dürfen.

Vor allem aber hat EISENLOHR lediglich das damals vorhandene Material benutzt, das fast ausschliesslich aus Ameisensäurederivaten und Carbaminsäureestern bestand. Beobachtungen über einfache Säureamide anderer Art lagen nur ganz vereinzelt vor; es war daher nötig, vorerst dies nachzuholen, um eine genügend breite Grundlage zu gewinnen.

Die Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Atomrefraktionen des Stickstoffs in verschiedenen Gruppen von Säureamiden — unter Ausschluss der Urethane —, die sich aus dem alten Material — soweit es hierfür in Betracht kam — und den neuen Beobachtungen berechnen. Wenn die Messungen bei höherer Temperatur ausgeführt werden mussten, sind an den Werten der Molrefraktionen vor der Berechnung die nötigen Temperaturkorrektionen angebracht worden. Die Atomrefraktionen sind in diesen Fällen wegen ihrer grösseren

[1]) EISENLOHR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3198ff. 1911.

Unsicherheit nur mit zwei Dezimalen angegeben; die betreffenden Verbindungen (Nr. 2 bis 4 und 7) sind durch ein Sternchen gekennzeichnet.

Tabelle 6. Säureamide.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$	Ber. aus Beobachtungen von:
1	$H.CO.NH_2$	2·667	2·647	0·082	0·135 [1]	EYKMAN, Rec. Trav. chim. **12**, 172. 1893. BRÜHL, Z. physikal. Ch. **16**, 214f. 1895. O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **58**, 522ff. 1907.
2	$CH_3.CO.NH_2^*$	2·34	2·42	0·07	0·13 [1]	EYKMAN, a. a. O.
3	$CH_3.CH_2.CO.NH_2^*$	2·26	2·26	0·06	0·11 [1]	
4	$CH_3.(CH_2)_5.CO.NH_2^*$	2·48	2·53	0·06	0·11 [1]	
	Mittel	**2·437**	**2·464**	**0·068**	**0·121**	
5	$H.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$	2·735	2·740	0·077	0·148	O. SCHMIDT, a. a. O.
6	$H.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	2·707	2·730	0·089	0·153	
	Mittel	**2·721**	**2·735**	**0·083**	**0·151**	
7	$CH_3.CO.NH.CH_3^*$	2·58	2·60	$0·09_5$	—	Herrn H. WUNDERLING.
8	$CH_3.CO.NH.CH_2.CH_3$	2·610	2·630	0·085	0·167	Herrn R. KRAUL.
9	$CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_3$	2·641	2·671	0·099	0·172	
10	$CH_3.CO.NH.CH(CH_3)_2$	2·598	2·625	0·094	0·171	
11	$CH_3.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$	2·657	2·683	0·102	0·176	
12	$CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$	2·578	2·614	0·101	0·171	
13	$CH_3.CH_2.CO.NH.CH_2.CH_3$	2·471	2·491	0·086	0·146	Herrn E. WOLTER.
	Mittel	**2·591**	**2·617**	**0·095**	**1·167**	
14	$H.CO.N(CH_3)_2$	2·687	2·714	0·112	0·197	BRÜHL, Z. physikal. Ch. **22**, 388f. 1897.
15	$H.CO.N(CH_2.CH_2.CH_3)_2$	2·513	2·528	0·102	0·167	O. SCHMIDT, a. a. O.
16	$H.CO.N(CH_2.CH(CH_3)_2)_2$	2·653	2·681	0·105	0·179	
17	$H.CO.N(CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2)_2$	2·728	2·744	0·096	0·163	
	Mittel	**2·645**	**2·667**	**0·104**	**0·177**	
18	$CH_3.CO.N(CH_3)_2$	2·453	2·469	0·102	0·178	BRÜHL, Z. physikal. Ch. **22**, 388f. 1897.
19	$CH_3.CO.N(CH_2.CH_3)_2$	2·191	2·288	0·098	0·175	Herrn R. KRAUL.
20	$CH_3.CO.N(CH_2.CH_2.CH_3)_2$	2·052	2·073	0·085	0·149	
21	$CH_3(C_2H_5)CH.CO.N(CH_2.CH_3)_2$	2·380	2·420	0·106	0·166	Herrn H. WUNDERLING.
22	$CH_3.CO.N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CH_2$	2·352	2·393	0·137	0·226 [1]	Herrn R. KRAUL.
	Mittel	**2·286**	**2·329**	**0·106**	**0·179**	

[1]) Mittelwerte.

Durchmustert man die Tabelle, so findet man innerhalb der einzelnen Gruppen neben guter Übereinstimmung auch Schwankungen der Werte, und ebenso weichen die Mittelwerte mehr oder weniger voneinander ab. Es wäre verfehlt, diese Mittelwerte etwa als „Konstanten“ für die verschiedenen Gruppen von Säureamiden ansehen und mit ihnen von Fall zu Fall rechnen zu wollen. Denn ganz abgesehen von anderen Bedenken spricht schon der Umstand dagegen, dass diese Grössen bis zu einem gewissen Grade willkürlich sind, da sie von der Wahl des Untersuchungsmaterials abhängen. Beispielsweise bleiben die aus den Beobachtungen am *N*-Äthylpropionamid (Nr. 13) erhaltenen Zahlen etwas hinter den Werten aus der Reihe der sekundären Acetamide (Nr. 7 bis 12) zurück. Falls dies kein Zufall ist, sondern sich bei ähnlichen Amiden der homologen Fettsäuren wiederholt, würden sich bei anderer Auswahl des Materials entsprechend niedrigere Mittelzahlen ergeben. Es wäre theoretisch interessant dies zu prüfen, jedoch praktisch kaum von Bedeutung, und so ist vorläufig davon abgesehen worden.

Für die Bedürfnisse der Spektrochemie als Mittel zur Konstitutionsbestimmung genügt es, einheitliche Refraktionsäquivalente für $N^{-CO.R}$ aufzustellen, die in jedem Falle angewendet werden können, mögen die beiden anderen Valenzen des Stickstoffs in beliebigem Verhältnis durch Wasserstoff oder Alkyl abgesättigt sein, und *R* ebenfalls das eine oder das andere bedeuten. Bildet man zu diesem Zweck das Gesamtmittel aus den Werten der ersten vier Gruppen, so erhält man

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
$N^{-CO.R}$	2·583	2·606	0·089	0·156

Natürlich haftet auch diesen Zahlen etwas Willkürliches an, denn je nachdem man mehr Verbindungen der einen oder der anderen Gruppe heranzöge, würden die Zahlen grösser oder kleiner ausfallen. Aber jene Mittelwerte würden nach dem bis jetzt vorliegenden Material auch im äussersten Falle nicht so weit von den jeweils wirklichen Werten abweichen, dass dadurch Irrtümer hervorgerufen werden könnten, denn dazu sind die Differenzen zu klein. Aufgabe der praktischen Spektrochemie ist es nicht, die „wahren“ Atomrefraktionen der einzelnen Elemente in ihren verschiedenen Bindungsformen festzustellen, denn diese Aufgabe ist, wie hier nicht erneut dargelegt zu werden braucht, für sie unlösbar. Entscheidend für den Organiker

ist stets die Frage: Wie sind die Rechengrössen der Spektrochemie zu wählen, damit jeweils die Besonderheiten der Struktur einer Verbindung am klarsten aus ihrem optischen Verhalten herausgelesen werden können? Es muss danach gestrebt werden, dass auch bei einem Körper von verwickeltem Bau mit Substituenten aller Art spektrochemisch beispielsweise noch erkannt werden kann, ob und wieviel Ringe sein Molekül enthält, ob es isolierte oder konjugierte Doppelbindungen besitzt, ob und wieweit eine Substanz enolisiert ist oder nicht usw. Alles, was diese Erkenntnis stören könnte, ist nach Möglichkeit auszuschalten. Diesem Standpunkt reiner Zweckmässigkeit entsprechen die oben gegebenen Werte für $N^{-CO \cdot R}$, und darum wird ihre Benutzung empfohlen.

Ausgeschlossen wurden bei der Bildung des Mittels die Werte der letzten Gruppe, weil durch sie ein störendes Element in die Zahlen gekommen wäre. Ebenso wie oben bei den Verbindungen mit dem System $> C = N - \underset{|}{N} - C_6H_5$ schafft die vollständige Absättigung der Gruppe $-CO-N<$ durch Alkyle besondere Verhältnisse, und die bekannte Wirkung von gem.-Gruppen tritt auch hier wieder bei stickstoffhaltigen Substanzen in Kraft, allerdings nur im Brechungsvermögen. Die gefundenen Molrefraktionen solcher Verbindungen werden also hinter den theoretischen Werten die mit den oben empfohlenen Refraktionsäquivalenten berechnet sind, regelmässig zurückbleiben, doch kann dies keinen Anlass zu unrichtiger Bewertung der erhaltenen Daten geben, da ja das Minus auf einer Gesetzmässigkeit beruht und daher entsprechend berücksichtigt werden kann.

Wie bereits bemerkt, erhielt O. Schmidt für den Stickstoff in Carbaminsäureestern $N^{-CO \cdot OR}$ etwas niedrigere Werte als für den Stickstoff in anderen Säureamiden. Das ist verständlich, denn da Alkoxylgruppen als störende Substituenten ganz allgemein kräftiger deprimierend wirken als Alkyle, werden Substanzen mit der Atomgruppierung I in der Regel höhere $E\Sigma$-Werte haben als solche mit dem System II:

$$\text{I. } ::::N - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}} = O \qquad \text{II. } ::::N - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}} = O$$

Wollte man die theoretischen Werte der Molrefraktionen und -dispersionen auch für die Carbaminsäureester mit den für $N^{-CO \cdot R}$ erhaltenen Refraktionsäquivalenten berechnen, so würden die ge-

fundenen Werte, ähnlich wie bei den tertiären Säureamiden, Minderbeträge aufweisen. Diese würden zwar im Brechungsvermögen den anderen ähnlich, im Zerstreuungsvermögen jedoch wesentlich grösser sein. Es erscheint daher zweckmässig, nach dem Vorgang von Brühl und Schmidt für den Stickstoff der Urethane, die eine Sondergruppe unter den Säureamiden bilden, besondere Refraktionsäquivalente anzunehmen.

Die Ableitung dieser Werte für primäre Urethane $CO\langle^{OR}_{NH_2}$ bietet Schwierigkeiten, weil diese Substanzen bei höherer Temperatur untersucht werden mussten, und bei den früheren Beobachtungen nur r_D bestimmt wurde. In die Tabelle 7 sind nur die Werte aufgenommen worden, die sich aus zwei neuen, vollständigen Beobachtungsreihen — nach Anbringung der Temperaturkorrektion — berechnen.

Für sekundäre Urethane haben Brühl und Schmidt reiches Material beigebracht, das hier in neuer Berechnung wiedergegeben wird. Von tertiären hat Schmidt nur zwei Vertreter untersucht, doch schien es nicht nötig, weitere Verbindungen heranzuziehen.

Tabelle 7. Carbaminsäureester.

Nr.	Substanz	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$	Ber. aus Beobachtungen von:
1	$H_2N.CO.OC_2H_5$*	2·29	2·29	0·05	0·08	Herrn E. Wolter.
2	$H_2N.CO.OCH_2.CH(CH_3)_2$*	2·39	2·41	0·05	0·08	
	Mittel	**2·34**	**2·35**	**0·05**	**0·08**	
3	$CH_3.NH.CO.OCH_3$	2·134	2·146	0·047	0·087	O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **58**, 522ff. 1907.
4	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.OCH_3$	2·198	2·215	0·053	0·081	Brühl, Z. physikal. Ch. **22**, 389f. 1897.
5	$(CH_3)_2CH.CH_2.NH.CO.OCH_3$	2·236	2·255	0·049	0·083	
6	$CH_3.CH_2.CH(CH_3).NH.CO.OCH_3$	2·144	2·166	0·047	0·069	
7	$CH_3.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$	2·246	2·274	0·051	0·092	O. Schmidt, a. a. O.
8	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$	2·270	2·284	0·049	0·068	Brühl, a. a. O.
9	$(CH_3)_2CH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$	2·337	2·370	0·053	0·091	
10	$CH_3.CH_2.CH(CH_3).NH.CO.OC_2H_5$	2·269	2·280	0·051	0·074	
11	$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$	2·427	2·432	0·049	0·075	O. Schmidt, a. a. O.
	Mittel	**2·251**	**2·267**	**0·050**	**0·080**	
12	$(C_2H_5)_2N.CO.OC_2H_5$	2·352	2·362	0·046	0·079	O. Schmidt, a. a. O.
13	$((CH_3)_2CH.CH_2.CH_2)_2N.CO.OC_2H_5$	2·562	2·577	0·057	0·076	
	Mittel	**2·457**	**2·470**	**0·052**	**0·078**	

Die Dispersionswerte stimmen für alle drei Gruppen vorzüglich überein, und auch die Refraktionsäquivalente weisen nur unbedeutende Unterschiede auf. Dass sich in diesem Falle r_{α} und r_D für die tertiären Verbindungen nicht kleiner, sondern etwas grösser als für die primären und sekundären Urethane ergeben haben, mag an der Wahl des Materials oder irgendwelchen Zufälligkeiten liegen. Auf eine nähere Untersuchung wurde vorläufig verzichtet, da die Frage ohne praktische Bedeutung ist. Denn für die Zwecke der Spektrochemie genügt es, das Gesamtmittel aus allen Beobachtungen, d. h. die Zahlen

	r_{α}	r_D	$r_{\beta}-r_{\alpha}$	$r_{\gamma}-r_{\alpha}$
$N^{-CO.OR}$	2·297	2·316	0·050	0·080

oder abgerundet

$N^{-CO.OR}$	2·30	2·32	0·05	0·08

als Atomrefraktionen des Stickstoffs in derartigen Verbindungen für die Berechnung der theoretischen Werte zu benutzen.

Dass die im vorstehenden für $N^{-CO.R}$ und $N^{-CO.OR}$ abgeleiteten Refraktionsäquivalente allen praktischen Erfordernissen genügen, wurde durch Neuberechnung einer Reihe älterer Beobachtungen an Verbindungen verschiedener Körpergruppen festgestellt, doch braucht dies hier nicht im einzelnen dargelegt zu werden.

Meinen Mitarbeitern: Fräulein W. Ernst, Herren P. Heimke, W. Kohlhaas, R. Kraul, W. Susemihl, E. Wolter und H. Wunderling sage ich besten Dank für ihre Hilfe. Ebenso danke ich Herrn R. Stollé und der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Elberfeld, verbindlichst für freundliche Überlassung von Präparaten.

Experimentelles.

Die zur Untersuchung verwendeten Körper waren zum allergrössten Teil bekannt. Einige Bemerkungen über ihre allgemeinen Darstellungsweisen und Angaben über die Eigenschaften der wenigen neu dargestellten Verbindungen mögen genügen.

Von den Alkylidenaminen waren noch nicht bekannt das Isobutylidenpropylamin und das Isobutylidenisoamylamin. Die erste Substanz wurde gewonnen, indem man Isobutyraldehyd und Propylamin unter Kühlung miteinander vermischte, nach beendeter Wasserabspaltung das Ganze in Äther aufnahm, trocknete und rektifizierte. Farbloses, leicht bewegliches Öl vom Sdp. 114° bis 115°.

0·1040 g Substanz: 11·4 cm³ N (15°, 744 mm). — $C_7H_{15}N$. Ber. N 12·4. Gef. N 12·5[1]).

Im anderen Falle nahm man die Kondensation der Komponenten in Alkohol vor. Das Produkt war gleichfalls eine leicht bewegliche Flüssigkeit, jedoch etwas gelblich gefärbt. Sdp. 158° bis 160°.

0·1329 g Substanz: 11·6 cm³ N (15°, 744 mm). — $C_9H_{19}N$. Ber. N 9·9. Gef. N 10·1[1]).

Die Versuche zur Darstellung von Monoalkylhydrazonen aliphatischer Aldehyde und Ketone wurden mannigfach abgeändert. Man liess die Komponenten in wechselndem Mengenverhältnis entweder unverdünnt oder in alkoholischer bzw. ätherischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen aufeinander einwirken und führte auch die Aufarbeitung in verschiedener Weise durch. Es gelang zwar beispielsweise von den Methylhydrazonen des Acet- und des Propionaldehyds sowie des Acetons Präparate zu gewinnen, die regelmässig innerhalb weniger Grade siedeten, aber die Analysen fielen nicht befriedigend aus, und es soll daher von einer Beschreibung dieser Substanzen, die sämtlich farblose Öle waren, abgesehen werden.

Das Isobutylhydrazon des Methyläthylketons entstand, nach freundlicher Mitteilung von Herrn R. Stollé, durch direktes Vermischen der Komponenten unter Selbsterwärmung. Es ist gleichfalls eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 170° bis 171° und reduziert eine ammoniakalische Lösung von Höllenstein auch in der Hitze erst nach Zusatz von Natronlauge.

0·1763 g Substanz: 0·4358 g CO_2, 0·1985 g H_2O. — 0·1889 g Substanz: 33·6 cm³ N (24°, 757 mm)[2]). $C_8H_{18}N_2$. Ber. C 67·5, H 12·8, N 19·7. Gef. C 67·4, H 12·6, N 19·8.

Die Phenylhydrazone wurden ebenso wie die Methyl- und Äthylphenylhydrazone fast ausnahmslos durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Komponenten dargestellt. Sobald sich keine Wärme mehr entwickelte, erhitzte man die Produkte noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, nahm in Äther auf, schüttelte mit stark verdünnter Salzsäure durch, trocknete, verjagte den Äther und rektifizierte im Vakuum.

Fast alle diese Verbindungen sind farblose oder schwach gelb gefärbte Öle. Einige Konstanten sind im folgenden angegeben, desgleichen von bisher noch nicht bekannten Substanzen die Analysen.

[1]) Analyse von Herrn Dr. Wolter. [2]) Diese Analysen wurden gleichfalls von Herrn Stollé übermittelt.

Propionaldehydphenylhydrazon: $Sdp._{28} = 156°$, $d_4^{20} = 1\cdot005$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5851$.

Isobutyraldehydphenylhydrazon: $Sdp._{11} = 127°$ bis $128°$, $d_4^{20} = 0\cdot998$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5783$.

Acetonphenylhydrazon: $Sdp._{33} = 157°$, $d_4^{20} = 1\cdot011$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5886$ (in unterkühltem Zustand).

Methyläthylketonphenylhydrazon: $Sdp._{39} = 171°$, $d_4^{20} = 0\cdot992$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5756$.

Pinakolinphenylhydrazon: $Sdp._{11} = 146°$, $d_4^{20} = 0\cdot965$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5533$.

Acetaldehydmethylphenylhydrazon: $Sdp._{14} = 112°$, $d_4^{20} = 1\cdot010$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5947$[1]). 0·0533 g Substanz: 8·9 cm³ N (14°, 739 mm). — $C_9H_{12}N_2$. Ber. N 18·9. Gef. N 19·0.

Propionaldehydmethylphenylhydrazon: $Sdp._{25} = 150°$, $d_4^{20} = 0\cdot984$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5798$.

Acetonmethylphenylhydrazon: $Sdp._{21} = 120°$, $d_4^{20} = 0\cdot983$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5574$.

Methyläthylketonmethylphenylhydrazon: $Sdp._{15} = 123°$, $d_4^{20} = 0\cdot966$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5488$.

Diäthylketonmethylphenylhydrazon: $Sdp._{11} = 125°$ bis $127°$, $d_4^{20} = 0\cdot961$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5433$.

Acetaldehydäthylphenylhydrazon: $Sdp._{11} = 114°$, $d_4^{20} = 0\cdot994$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5821$. 0·0440 g Substanz: 6·7 cm³ N (16°, 739 mm)[1]). — $C_{10}H_{14}N_2$. Ber. N 17·3. Gef. N 17·2.

Acetonäthylphenylhydrazon: $Sdp._{13} = 99°$, $d_4^{20} = 0\cdot962$, $n_{He}^{20} = 1\cdot5415$. 0·0746 g Substanz: 10·9 cm³ N (18°, 731 mm)[1]). — $C_{11}H_{16}N_2$. Ber. N 15·9. Gef. N 16·1.

Trimethylacetaldehydphenylhydrazon: Beim Vermischen des Aldehyds (1 Molgew.) mit frisch destilliertem Phenylhydrazin ($1\,^1/_{10}$ Molgew.) in schwach essigsaurer Lösung schied sich alsbald ein gelbes Öl aus. Man nahm es in Äther auf, schüttelte mit verdünnter Salzsäure durch, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Unter 13 mm Druck ging das Hydrazon bei 137° als gelbliches Öl über; beim Abkühlen und Reiben erstarrte es. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz bei 35°, jedoch blieb die Schmelze etwas trüb und wurde erst gegen 45° völlig klar.

[1]) Analyse von Herrn W. LÜDKE.

Beobachtungsmaterial.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^o	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t
	I. Alkylidenamine.							
I, 3	Propylidenpropylamin	C_6H_{13} C−N=C	99·11	14·0	0·7508	1·40846	1·41075	1·41706
4	Isobutylidenpropylamin	C_7H_{15} C−N=C	113·13	17·2	0·7514	1·40922	1·41141	1·41766
				19·4	0·7494	1·40777	1·41030	1·41601
5	Isobutylidenisoamylamin	C_9H_{19} C−N=C	141·16	14·0	0·7704	1·42093	1·42321	1·42935
	II. Iminoäther.							
II, 3	Iminokohlensäureäthylester . .	$C_5H_{11}O_2^{<}$ H−N=C	117·10	17·6	0·9627	1·41268	1·41497	1·42032
	III. Aliphatische Hydrazone.							
III, 1	Acetonhydrazon	$C_3H_8N^{I}$ N−N=C	72·08	19·4	0·9017	1·45778	1·46140	1·46975
2	Pinakolinhydrazon	$C_6H_{14}N^{I}$ N−N=C	114·13	18·1	0·8743	1·45917	1·46219	1·46974
3	Methyläthylketonisobutylhydrazon	$C_8H_{18}N^{I}$ N−N=C	142·16	18·8	0·8392	1·44275	1·44580	1·45315
	IV. Phenyl- und Phenylalkylhydrazone.							
IV, 1	Propionaldehydphenylhydrazon	$C_9H_{12}N^{I}$ N−N=C F_3	148·12	18·5	1·0061	1·57789	1·58576	1·60727
2	Isobutyraldehydphenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^{I}$ N−N=C F_3	162·13	14·8	1·0025	1·57305	1·58062	1·60043
3	Trimethylacetaldehydphenylhydrazon	$C_{11}H_{16}N^{I}$ N−N=C F_3	176·15	57·3	*0·9326*	*1·53006*	*1·53662*	*1·55497*
4	Acetonphenylhydrazon	$C_9H_{12}N^{I}$ N−N=C F_3	148·12	17·6	1·0129	1·58158	1·58967	1·61102
5	Methyläthylketonphenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^{I}$ N−N=C F_3	162·13	18·2	0·9940	1·56916	1·57638	1·59699
6	Pinakolinphenylhydrazon . . .	$C_{12}H_{18}N^{I}$ N−N=C F_3	190·16	17·3	0·9672	1·54791	1·55450	1·57187
7	Acetaldehydmethylphenylhydrazon	$C_9H_{12}N^{II}$ N−N=C F_3	148·12	16·4	1·0131	1·58751	1·59628	1·61954
8	Propionaldehydmethylphenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^{II}$ N−N=C F_3	162·13	16·4	0·9920	1·57256	1·58074	1·60214
				13·6	0·9883	1·57460	1·58272	1·60411
9	Acetonmethylphenylhydrazon .	$C_{10}H_{14}N^{II}$ N−N=C F_3	162·13	16·05	0·9816	1·55157	1·55812	1·57531
				16·0	0·9806	1·55131	1·55785	1·57496
				14·6	0·9883	1·55317	1·55982	1·57708

Beobachtungsmaterial.

n_β^t	n_γ^t	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	Nr.	Beobachter	Literatur
				I. Alkylidenamine.				
1·41706	1·42226	32·60	32·76	0·60	0·96	I, 3	Herr W. Kohlhaas	Chancel, Bl. Acad. Belg. (3) **11**, 933. 1894.
1·41766	1·42271	37·24	37·42	0·68	1·08	4		
1·41601	1·42114	37·23	37·43	0·65	1·06		Herr E. Wolter	
1·42935	1·43443	46·46	46·68	0·81	1·30	5	Herr W. Kohlhaas	
				II. Iminoäther.				
1·42032	1·42488	30·310	30·458	0·493	0·785	II, 3	Frl. W. Ernst	Sandmeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 862. 1886.
				III. Aliphatische Hydrazone.				
1·46975	1·47698	21·81	21·95	0·49	0·78	III, 1	Herr E. Wolter	Staudinger und Endle, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1905. 1916.
1·46974	1·47627	35·70	35·90	0·71	1·14	2	Herr E. Wolter	Kishner, Chem. Ztrblt. **1916**, I, 1053.
1·45315	—	44·89	45·16	0·91	—	3	Herr W. Kohlhaas	Präparat von Herrn R. Stollé.
				IV. Phenyl- und Phenylalkylhydrazone.				
1·60727	—	48·85	49·39	2·01	—	IV, 1	Auwers	E. Fischer, Lieb. Ann. **236**, 137. 1886.
1·60043	1·61927	53·29	53·87	2·07	3·46	2	Herr W. Kohlhaas	Brunner, Monatsh. Ch. **16**, 851. 1895.
1·55497	—	*58·35*	*58·95*	*2·27*	—	3	Herr W. Susemihl	
1·61102	—	48·78	49·34	1·99	—	4	Auwers	E. Fischer, a. a. O., S. 126.
1·59699	—	53·45	54·00	2·12	—	5	„	Arnold, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1016. 1897.
1·57187	—	62·44	63·06	2·24	—	6	Herr W. Susemihl	Plancher, Chem. Ztrblt. **1902**, II, 1322.
1·61954	1·64259	49·17	49·76	2·16	3·68	7	Herr W. Kohlhaas	
1·60214	1·62136	53·83	54·45	2·25	3·69	8	Auwers	Degen, Lieb. Ann. **236**, 162. 1886.
1·60411	1·62358	54·18	54·80	2·25	3·71			
1·57531	—	52·74	53·22	1·87	—	9	Auwers	Degen, a. a. O., S. 152.
1·57496	1·59263	52·77	53·25	1·86	3·23			
1·57708	—	52·51	52·99	1·86	—			

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	IV. Phenyl- und Phenylalkylhydrazone.						
IV, 10	Methyläthylketonmethylphenylhydrazon	$C_{11}H_{16}N^{II}\,N{-}N{=}C\,F_3$	176·15	18·2	0·9678	1·54339	1·54960
11	Diäthylketonmethylphenylhydrazon	$C_{12}H_{18}N^{II}\,N{-}N{=}C\,F_3$	190·16	15·0	0·9645	1·53858	1·54452
				14·7	0·9668	1·54079	1·54658
12	Acetaldehydäthylphenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^{II}\,N{-}N{=}C\,F_3$	162·13	16·4	0·9972	1·57495	1·58321
				14·0	0·9990	1·57703	1·58525
13	Acetonäthylphenylhydrazon .	$C_{11}H_{16}N^{II}\,N{-}N{=}C\,F_3$	176·15	14·0	0·9659	1·53655	1·54246
				15·0	0·9665	1·53947	1·54544
	Trimethylacetaldehyd	$C_5H_{10}O''$	86·08	16·8	0·7868	1·37736	1·37938
	V. Azine.						
V, 3	Önantholazin	$C_{14}H_{20}\,N{-}N{=}C$	224·24	18·3	0·8370	1·45558	1·45901
				18·6	0·8374	1·45618	1·45950
	Acetonanil	$C_9H_{11}\,C{-}N{=}C\,F_3$	133·10	17·1	1·0129	1·58304	1·59083
	VI. Säureamide.						
VI, 7	N-Methylacetamid	$C_3H_7O''\,N{-}CO.R$	73·07	57·5	*0·9309*	*1·41743*	*1·42010*
8	N-Äthylacetamid	$C_4H_9O''\,N{-}CO.R$	87·08	16·8	0·9303	1·43194	1·43472
9	N-Propylacetamid	$C_5H_{11}O''\,N{-}CO.R$	101·10	20·4	0·9121	1·43478	1·43756
10	N-Isopropylacetamid	$C_5H_{11}O''\,N{-}CO.R$	101·10	16·4	0·9075	1·43154	1·43422
11	N-Isobutylacetamid	$C_6H_{13}O''\,N{-}CO.R$	115·11	11·8	0·9021	1·43839	1·44105
12	N-Isoamylacetamid	$C_7H_{15}O''\,N{-}CO.R$	129·13	18·5	0·8950	1·44022	1·44299
13	N-Äthylpropionamid	$C_5H_{11}O''\,N{-}CO.R$	101·10	17·9	0·9176	1·43483	1·43745
19	N, N-Diäthylacetamid	$C_6H_{13}O''\,N{-}CO.R$	115·11	17·4	0·9130	1·43740	1·44117
20	N, N-Dipropylacetamid	$C_8H_{17}O''\,N{-}CO.R$	143·15	17·2	0·8992	1·44192	1·44448
21	N, N-Diäthylmethyläthylacetamid	$C_9H_{19}O''\,N{-}CO.R$	157·16	16·9	0·8793	1·43931	1·44198
22	N-Acetylpiperidin	$C_7H_{13}O''\,N{-}CO.R$	127·11	16·3	1·0171	1·48155	1·48466
				17·4	1·0150	1·48136	1·48447
	VII. Carbaminsäureester.						
VII, 1	Carbaminsäureäthylester . . .	$C_3H_7O{<}O''\,N{-}CO.OR$	89·07	77·3	*1·0285*	*1·40384*	*1·40593*
2	Carbaminsäureisobutylester .	$C_5H_{11}O{<}O''\,N{-}CO.OR$	117·10	77·7	*0·9475*	*1·40844*	*1·41039*

n_β^t	n_γ^t	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	Nr.	Beobachter	Literatur
IV. Phenyl- und Phenylalkylhydrazone.								
1·56576	1·58212	57·40	57·95	1·95	3·34	IV, 10	AUWERS	DEGEN, a. a. O., S. 162.
1·55976	1·57179	61·72	62·29	2·01	3·13	11	Herr W. KOHLHAAS.	PLANCHER, Chem. Ztrblt. **1902**, II, 1322.
1·56182	1·57631	61·79	62·34	1·98	3·33			
1·60505	1·61946	53·72	54·35	2·28	—	12		
1·60710	1·62891	53·78	54·41	2·27	3·88			
1·55759	1·57171	56·92	57·43	1·84	3·06	13		
1·56060	1·57492	57·14	57·66	1·85	3·08			
1·38427	1·38849	25·18	25·31	0·41	0·67		Herr W. SUSEMIHL	TISSIER, Ann. Chim. (6) **29**, 353. 1893.
V. Azine.								
1·46658	—	72·77	73·24	1·51	—	V, 1	Herr P. HEIMKE	DARAPSKY, J. pr. Ch. (2) **97**, 216. 1918.
1·46667	—	72·82	73·28	1·44	—			
1·61148	—	43·92	44·10	1·73	—		Herr E. WOLTER	KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1725. 1921.
VI. Säureamide.								
1·42678	—	*19·76*	*19·87*	*0·39*	—	VI, 7	Herr H. WUNDERLING	VERLEY, Bl. Acad. Belg. (3) **9**, 691. 1893.
1·44129	1·44694	24·28	24·41	0·45	0·73	8	Herr R. KRAUL	Nach CHANCEL, Bl. Acad. Belg. (3) **11**, 935.
1·44399	1·44952	28·91	29·07	0·53	0·85	9		
1·44059	1·44615	28·87	29·02	0·52	0·85	10		
1·44753	1·45302	33·52	33·70	0·61	0·97	11		
1·44926	1·45465	38·04	38·25	0·68	1·08	12		
1·44388	1·44921	28·74	28·89	0·52	0·82	13	Herr E. WOLTER	Präparat v. Hrn. J. v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 100. 1927.
1·44657	1·45218	33·06	33·31	0·60	0·96	19	Herr R. KRAUL	Nach CHANCEL, a. a. O.
1·45075	1·45612	42·12	42·33	0·72	1·17	20		
1·44815	1·45335	47·04	47·29	0·82	1·30	21	Herr H. WUNDERLING	Präparat v. Hrn. J. v. BRAUN.
1·49215	1·49872	35·60	35·80	0·67	1·08	22	Herr R. KRAUL	Nach CHANCEL, a. a. O.
1·49197	1·49843	35·66	35·86	0·67	1·07			
VII. Carbaminsäureester.								
1·41150	*1·41576*	*21·17*	*21·27*	*0·35*	*0·55*	VII, 1	Herr E. WOLTER	Sammlungspräparat.
1·41607	*1·42033*	*30·52*	*30·65*	*0·50*	*0·78*	2		

In Alkohol und Äther ist der Körper leicht löslich. An Luft und Licht wird das anfangs schwach gelb gefärbte Hydrazon rasch dunkel.

0·0727 g Substanz: 10·4 cm³ N (19°, 739 mm)[1]). — $C_{11}H_{16}N_2$. Ber. N 15·9. Gef. N 15·9.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch der Trimethylacetaldehyd selbst optisch untersucht. Er erwies sich als optisch normal, denn es ergaben sich $E\Sigma_\alpha = \pm 0{\cdot}00$, $E\Sigma_D = +0{\cdot}01$, $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = \pm 0\,\%$, $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +3\,\%$. Der Siedepunkt lag bei 73° bis 74°; $d_4^{20} = 0{\cdot}785$, $n_{He}^{20} = 1{\cdot}3779$. TISSIER[2]) fand Sdp. 74° und $d^{17} = 0{\cdot}7927$.

Die von Herrn R. KRAUL dargestellten sekundären und tertiären Säureamide wurden sämtlich nach der Methode von CHANCEL[3]) gewonnen, d. h. aus dem Säurechlorid und dem Amin in absolutätherischer Lösung.

Zusammenfassung.

Es wurde das Material besprochen, das zur Ableitung von Refraktionsäquivalenten des Carbim- und Amidstickstoffs vorliegt. Auf Grund älterer und neuerer Beobachtungen wurde folgende Reihe zum Teil bereits bekannter Werte empfohlen:

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
$O-N=C$	3·851	3·901	0·167	0·239
$C-N=C$	4·03	4·10	0·16	0·25
$H-N=C$	3·02	3·05	0·09	0·13
$N-N=C$	3·40	3·46	0·19	0·34
$N-CO.R$	2·583	2·606	0·089	0·156
$N-CO.OR$	2·30	2·32	0·05	0·08

Verbindungen, die den völlig alkylierten Typen $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!N-N=C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\R''\end{matrix}$ und $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!N-CO-R''$ entsprechen, haben ein geringeres spezifisches Brechungsvermögen als minder hoch alkylierte Phenylhydrazone und Säureamide. Bei den Hydrazonen vom ersten Schema ist auch das Zerstreuungsvermögen herabgesetzt.

Bei den Azinen wurde die Anomalie festgestellt, dass die in ihren Molekülen vorhandene Konjugation zwar Exaltationen der Refraktion hervorruft, die Dispersion jedoch kaum beeinflusst.

---

[1]) Analyse von Herrn W. SUSEMIHL. [2]) TISSIER, Ann. Chim. (6) **29**, 353. 1893. [3]) CHANCEL, Bl. Soc. chim. France (3) **11**, 935. 1894.

Marburg, Chemisches Institut.

Über die Dampfspannungen geschmolzener Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bei höheren Temperaturen.

Von

Karl Jellinek und Alexis Golubowski.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 30.)

Messung der Partialdampfdrucke von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ über ihren geschmolzenen Mischungen. Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes über den ganzen Mischungsbereich.

Über die Partialdampfspannungen von Mischungen bei höheren Temperaturen liegen kaum Arbeiten vor. Es sind wohl Partialdampfdruckbestimmungen von Mischungen organischer Flüssigkeiten bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur gemacht worden. Bei höheren Temperaturen ist aber nur die Gesamtdampfspannung von Mischungen von geschmolzenem KCl und $NaCl$[1]) nach der Methode der Verdampfungsgeschwindigkeit festgestellt worden. Um in die Theorie der Lösungen (Mischungen) bei höheren Temperaturen vorzudringen, sind aber gerade die Partialspannungen von besonderer Wichtigkeit.

Als erstes Beispiel der Messung von Partialdrucken bei hohen Temperaturen wurde ein möglichst einfaches gewählt, nämlich eine Schmelze aus $PbCl_2$ und $PbBr_2$.

Die von K. JELLINEK und G. A. ROSNER modifizierte Mitführungsmethode[2]), die sich auch bei den Versuchen von K. JELLINEK und A. RUDAT[3]) bei der Bestimmung von Dampfdrucken reiner Salze gut bewährt hat, wurde auch in unserem Falle angewendet.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur war die gleiche wie von JELLINEK und ROSNER bzw. RUDAT.

Als indifferentes Gas wurde Stickstoff angewendet, der durch Strömen über erhitztes Cu von Sauerstoff befreit wurde. Um das Gas vor dem Einführen in den elektrischen Ofen zu trocknen, wurde

---

1) E. KORDES und F. RAAZ, Z. anorg. Ch. **181**, 225. 1929. 2) JELLINEK und ROSNER, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 51. 1929. 3) JELLINEK und RUDAT, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 55. 1929.

es durch konzentrierte Schwefelsäure, über glühenden Platinasbest, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd geleitet.

Ein Kapometer gestattete die Geschwindigkeit des strömenden Gases zu messen bzw. zu regulieren und konstant zu halten. Während des Versuchs wurde das aus dem elektrischen Ofen austretende Gas über Wasser in einem Messkolben aufgefangen und sein Volumen unter Berücksichtigung von Feuchtigkeit und Wassersäule im Messkolben auf normale Bedingungen reduziert.

Zur Temperaturmessung wurde ein mit dem *NaCl*-Schmelzpunkt geeichtes *Pt-PtRh*-Thermoelement und ein Millivoltmeter von Siemens & Halske verwendet. Der Ofen, welcher 60 cm lang war, hatte eine mittlere Zone konstanter Temperatur von etwa 20 cm. Die unvermeidlichen Schwankungen der Ofentemperatur betrugen im Durchschnitt $\pm 2°$ C. Die Abhängigkeit der Dampfspannungen von der Strömungsgeschwindigkeit war bei unseren Versuchen so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen lag und deshalb vernachlässigt werden konnte. Die Strömungsgeschwindigkeit bei unseren Versuchen betrug 2 bis 3 cm^3/Min.

Zu unseren Untersuchungen wurden analysenreines $PbCl_2$ und $PbBr_2$ in drei verschiedenen molprozentischen Zusammensetzungen verwendet.

Es wurden Mischungen mit 25 Molproz. $PbBr_2$ + 75 Molproz. $PbCl_2$, 50 Molproz. $PbBr_2$ + 50 Molproz. $PbCl_2$ und 75 Molproz. $PbBr_2$ + 25 Molproz. $PbCl_2$ untersucht, die sich in fünf Schiffchen im Ofen befanden.

Da es darauf ankommt, dass während des Versuchs die Zusammensetzung des Inhalts des mittleren Schiffchens, über dem der Dampf abgenommen wird, sich nicht ändert, war es notwendig, möglichst viel Substanz in den Ofen zu bringen. Dies wurde dadurch erzielt, dass die Schiffchen mit der Salzmischung gefüllt und in einer Stickstoffatmosphäre vorsichtig zum Schmelzen gebracht wurden. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wurde wieder frische Substanz aufgeschüttet, zum Schmelzen gebracht und dies mehrmals wiederholt.

Da auf diese Weise viel Substanz in das Rohr eingeführt wird, dagegen nur relativ wenig bei den Versuchen abdestilliert, ändert sich die prozentuelle Zusammensetzung des Gemisches nur sehr wenig.

Dies erhellt auch daraus, dass bei etwa 70 g eingeführter Mischung das Destillat nur etwa 1 g betrug. Durch Analyse des mittelsten Schiffchens nach je einer Versuchsserie wurde der Nachweis geführt, dass die Änderung der Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche lag.

War ein Versuch zu Ende, so wurde das Kondensationsrohr herausgenommen, aussen sorgfältig mit Stahlwolle von der andestillierten Substanz gereinigt und samt dem innen befindlichen Kondensat gewogen. Das Gewicht des Rohres wurde vor dem Versuch und nach dem Herauslösen des Kondensats bestimmt bzw. kontrolliert. Aus der Differenz der Gewichtszahlen bekamen wir die in Stickstoff übergegangenen Mole von $PbCl_2$ und $PbBr_2$.

Analyse.

Da man zur Berechnung der Partialdrucke die Zahl der übergegangenen Mole von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ einzeln wissen muss, so ist das Kondensat auf analytischem Wege zu trennen. Die in dem Kondensationsrohr befindliche Substanz muss dazu herausgelöst werden. Trotzdem beide Salze ($PbCl_2$ und $PbBr_2$) theoretisch in heissem Wasser leicht löslich sind, konnte wegen der verkleinerten Oberfläche des zusammengeschmolzenen und an der inneren Wand des Rohres haftenden Kondensats das Wasser nicht als Lösungsmittel gebraucht werden. Es wurde vielmehr Natronlauge zum Lösen verwendet. Hierbei ist mehrfaches Einsaugen und Ablassen der Lauge für vollkommene Lösung vorteilhaft.

Es kann nun entweder nur das $PbBr_2$ oder sowohl $PbBr_2$ als $PbCl_2$ bestimmt werden. Es wird also die ganze Flüssigkeit entweder direkt in die Apparatur zur Brombestimmung gebracht oder, um die Werte des Bleichlorids zuverlässiger und genauer zu erhalten, wird sie in einem Messkolben aufgefüllt und in zwei Teile geteilt, wobei ein Teil zur Bestimmung der Summe der beiden Halogenide, der andere zur Bromidbestimmung verwendet wird.

Die zur Brombestimmung dienende Flüssigkeit wurde neutralisiert und nach der Methode von K. ENGEL[1]) in einem mit Schliff versehenen Kolben mit Ammoniumpersulfat versetzt, auf 70° bis 80° C erwärmt und das in Freiheit gesetzte Brom durch einen Luftstrom in eine Vorlage mit verdünnter Schwefligsäurelösung hinübergetrieben.

Der Inhalt der Vorlage wurde mit einer Mischung von $NaOH$ (2 norm.) und H_2O_2 (3 % ig) erhitzt, der Überschuss von H_2O_2 durch Kochen zersetzt, abgekühlt, mit HNO_3 versetzt und das Bromid nach VOLHARD mit $AgNO_3$ titriert. Zu den Titrationen wurden $^5/_{100}$ norm. Lösungen von Silbernitrat und Ammoniumrhodanid und kalt gesättigte Ferriammoniumalaunlösung als Indicator gebraucht.

[1]) K. ENGEL, C. r. **118**, 1263. 1894.

Wenn die ganze Kondensatlösung zur Brombestimmung genommen wurde, so wurde die dabei gefundene Bleibromidmenge von der Summe der Halogenide abgezogen und so die Bleichloridmenge als Differenz bestimmt. Im anderen Falle wurde in einem Teil der Kondensatlösung das abdestillierte Brom, in einem anderen Teil Brom und Chlor, beide nach VOLHARD, titriert.

Durch Division durch die zugehörigen Molekulargewichte werden die in Gramm erhaltenen $PbBr_2$- und $PbCl_2$-Mengen in Molzahlen übergeführt und ebenso wurde der übergegangene Stickstoff in Molen ausgedrückt.

Versuchsresultate.

Die Versuchsergebnisse sind aus den Tabellen 1, 2 und 3 und Fig. 1 ersichtlich. Zur Ergänzung sind die Dampfdrucke von reinem $PbBr_2$ und $PbCl_2$ in den Tabellen 4 und 5 und Fig. 1 eingetragen.

Tabelle 1. 75 Molproz. $PbCl_2$ + 25 Molproz. $PbBr_2$.

t^0 C	T^0 abs.	$\frac{1}{T}\cdot 10^4$	cm³ norm. N_2	mg Kondensat	mg $PbBr_2$	p_{PbBr_2} in mm Hg	log p_{PbBr_2}	mg $PbCl_2$	p_{PbCl_2} in mm Hg	log p_{PbCl_2}
663	936	10·69	454·1	175·1	61·3	6·20	0·7922	113·8	15·18	1·1811
694	967	10·34	225·3	151·6	51·8	10·33	1·0141	99·8	26·27	1·4194
741	1014	9·86	225·3	325·5	114·5	21·67	1·3357	211·0	51·50	1·7117
779	1052	9·50	89·6	252·6	92·7	40·43	1·6067	159·9	91·91	1·9634

Tabelle 2. 50 Molproz. $PbCl_2$ + 50 Molproz. $PbBr_2$.

t^0 C	T^0 abs.	$\frac{1}{T}\cdot 10^4$	cm³ norm. N_2	mg Kondensat	mg $PbBr_2$	p_{PbBr_2} in mm Hg	log p_{PbBr_2}	mg $PbCl_2$	p_{PbCl_2} in mm Hg	log p_{PbCl_2}
662	935	10·70	229·9	111·4	67·9	13·55	1·1318	43·5	11·42	1·0578
694	967	10·34	221·0	189·1	117·5	23·27	1·3667	71·6	18·72	1·2722
744	1015	9·85	218·7	422·6	266·1	49·55	1·6950	156·5	38·45	1·5849
778	1051	9·52	89·5	330·0	209·0	87·25	1·9400	121·0	66·67	1·8239

Tabelle 3. 25 Molproz. $PbCl_2$ + 75 Molproz. $PbBr_2$.

t^0 C	T^0 abs.	$\frac{1}{T}\cdot 10^4$	cm³ norm. N_2	mg Kondensat	mg $PbBr_2$	p_{PbBr_2} in mm Hg	log p_{PbBr_2}	mg $PbCl_2$	p_{PbCl_2} in mm Hg	log p_{PbCl_2}
663	936	10·69	455·0	260·0	215·4	21·54	1·3331	44·6	5·89	0·7698
692	965	10·36	227·6	217·0	183·5	35·86	1·5546	33·5	8·64	0·9364
742	1015	9·85	89·6	195·0	163·5	74·20	1·8704	31·5	18·86	1·2755
781	1054	9·49	90·2	374·0	319·8	132·40	2·1219	54·2	29·60	1·4714

Dampfspannungen reiner Salze.

Tabelle 4. $PbCl_2$[1]).

t° C	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm Hg	log p
770	9·59	96·9	1·9863
814	9·20	168·4	2·2263
873	8·73	305·1	2·4844
938	8·26	648·9	2·8122
954	8·15	767·2	2·8849

Tabelle 5. $PbBr_2$[1]).

t° C	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm Hg	log p
735	9·92	87·1	1·9400
796	9·36	196·4	2·2920
852	8·89	381·9	2·5809
916	8·41	761·1	2·8814

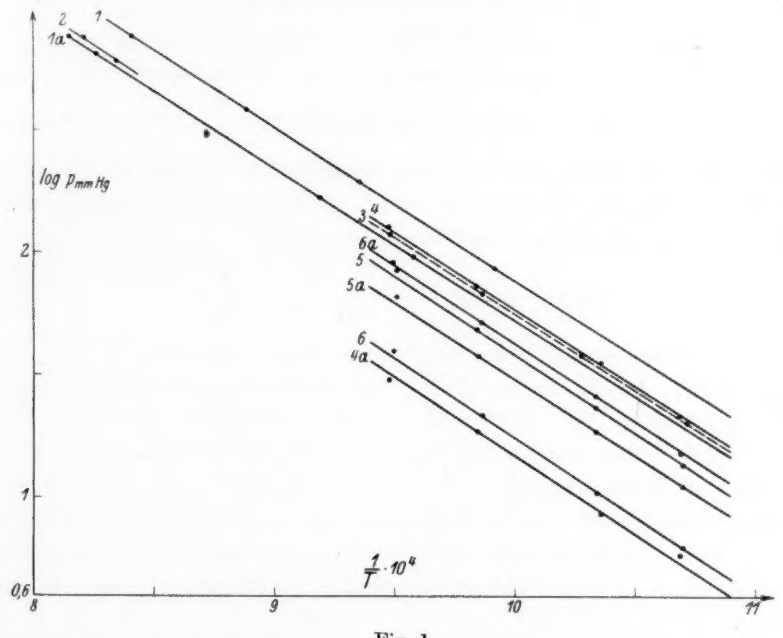


Fig. 1.

1	p_{PbBr_2}	bei	100% $PbBr_2$	Werte nach H. v. WARTENBERG und O. BOSSE.
1a	p_{PbCl_2}	„	100% $PbCl_2$	
2	p_{PbCl_2}	„	100% $PbCl_2$	Werte nach EASTMAN und DUSCHAK.
3	p_{PbCl_2}	„	100% $PbCl_2$	Werte durch Extrapolation aus Partialdrucken gefunden.

4	p_{PbBr_2}	„	75 Molproz. $PbBr_2$.	4a	p_{PbCl_2}	bei	75 Molproz. $PbBr_2$.
5	p_{PbBr_2}	„	50 „ $PbBr_2$.	5a	p_{PbCl_2}	„	50 „ $PbBr_2$.
6	p_{PbBr_2}	„	25 „ $PbBr_2$.	6a	p_{PbCl_2}	„	25 „ $PbBr_2$.

[1]) Nach H. v. WARTENBERG und O. BOSSE, Z. Elektrochem. 28, 384. 1922, und LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 727.

In den Tabellen sind verzeichnet die Temperaturen in Grad Celsius, die absoluten Temperaturen und $\frac{1}{T} \cdot 10^4$, ferner sind die Kubikzentimeter Stickstoff unter Normalbedingungen, sowie die Milligramme Kondensat, Milligramme $PbCl_2$ und $PbBr_2$ nebst den dazu gehörenden Dampfdrucken p und deren dekadischen Logarithmen angegeben. Dabei wurde der in Millimeter Hg ausgedrückte Dampfdruck p, z. B. von $PbBr_2$, aus der Formel

$$p = \frac{b \cdot \mathrm{Mol}\, PbBr_2}{\mathrm{Mol}\, N_2 + \mathrm{Mol}\, PbBr_2 + \mathrm{Mol}\, PbCl_2}$$

berechnet, wo b der Barometerdruck in Millimeter Hg ist.

Die Werte der Dampfspannungen bzw. deren dekadische Logarithmen sind in der Fig. 1 in Abhängigkeit von $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ aufgetragen. Man bekommt dabei innerhalb der Versuchsfehler[1]) gerade Linien[2]), die parallel zu den Linien der reinen Komponenten verlaufen, was nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\log p_1 - \log p_2 = -\frac{\lambda}{4 \cdot 57} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

gleiche und konstante Verdampfungswärmen bedeutet [λ pro Mol 28400 cal[3])]. In Fig. 2a bis d sind vier Isothermen für die Temperaturen von 660°, 700°, 740° und 780° C eingetragen, wobei die ausgeglichenen Werte der Kurve von Fig. 1 verwendet wurden. Es sind sowohl die Gesamtdampfdrucke, als die Partialdrucke eingetragen. Abszissen sind Molprozente, Ordinaten Drucke in Millimeter Hg. Die Werte für reines $PbBr_2$ sind aus Tabelle 5 entnommen, die für reines $PbCl_2$ aus den Partialdruckkurven von $PbCl_2$ extrapoliert (siehe weiter unten).

Man sieht, dass die Linien innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig verlaufen. Aus thermodynamischen Gründen fordert bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes für die Dämpfe die Geradlinigkeit der Isothermen einer Komponente auch die der anderen, wie noch ergänzend erwähnt sei.

Die Abweichungen von der Geradlinigkeit sind so gering, dass sie fast alle innerhalb der Fehlergrenze liegen.

---

[1]) Mittlerer Versuchsfehler etwa 2%. [2]) Die gestrichelte $PbCl_2$-Kurve wird später erklärt. [3]) Siehe H. v. WARTENBERG und O. BOSSE, Z. Elektrochem. **28**, 384. 1922.

Die Isothermen für die Partialspannungen von $PbCl_2$ bilden Gerade, die etwas höher steigen, als sie nach den Angaben von H. v. WARTENBERG und O. BOSSE[1]) (Werte in der Tabelle 4 angegeben)

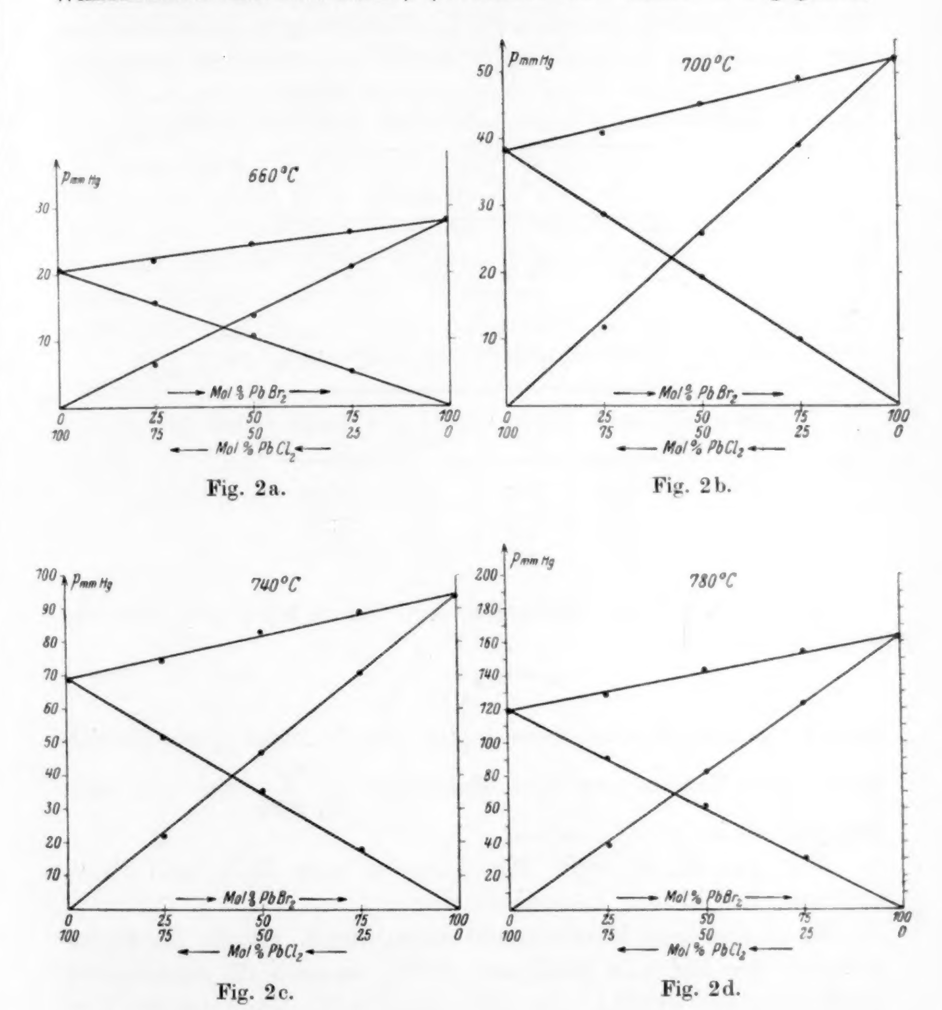


Fig. 2a. Fig. 2b. Fig. 2c. Fig. 2d.

ansteigen sollten. Die Dampfdrucklinie von reinem $PbCl_2$, die durch Extrapolation aus unseren Partialdrucken bestimmt worden ist, verläuft etwas höher (punktierte Linie in Fig. 1). Sie entspricht den

[1]) Siehe H. v. WARTENBERG und O. BOSSE, Z. Elektrochem. 28, 384. 1922.

Werten von EASTMAN und DUSCHAK[1]) (Werte in der Tabelle 6). Die in der Tabelle 7 angegebenen Zahlen und die in der Fig. 1 punktierte Linie bedeuten die durch Extrapolation in Fig. 2 gefundenen Werte für den Dampfdruck des reinen $PbCl_2$. Die verlängerte punktierte Linie fällt beinahe mit der Linie von EASTMAN und DUSCHAK zusammen.

Tabelle 6. $PbCl_2$ nach EASTMAN und DUSCHAK[1]).

t° C	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm Hg	$\log p$
925	8·35	600·0	2·7782
945	8·21	754·0	2·8774

Tabelle 7. Der aus den Partialdrucken durch Extrapolation gefundene Dampfdruck des reinen $PbCl_2$.

t° C	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	p in mm Hg	$\log p$
660	10·72	20·5	1·3110
700	10·28	38·5	1·5854
740	9·87	68·0	1·8325
780	9·49	120·0	2·0792

Ein Blick auf die Isothermen von Fig. 2 lehrt uns, dass das RAOULTsche Gesetz

$$p_1 = p_{1,0} \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

über den ganzen Mischungsbereich gilt. Hier bedeutet p_1 den Partialdruck einer Komponente beim Molenbruch $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ und $p_{1,0}$ ihren Dampfdruck im reinen Zustand.

Die geschmolzenen Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ stellen also ideale Lösungen dar.

Es ist dies auch kinetisch sehr einleuchtend. Sowohl die Eigenvolumina der Moleküle $PbCl_2$ und $PbBr_2$ als auch die anziehenden Kräfte zwischen ihnen werden nahe gleich sein. Da es bei der Verdampfung aber auf die Überwindung der anziehenden Kräfte durch die aus der Flüssigkeit hinausfliegenden Moleküle, sowie wegen ihrer Wegersparnis in der Grenzschicht Flüssigkeit—Dampf auf ihr Eigen-

[1]) EASTMAN und DUSCHAK in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. II, S. 1348. 1923.

volumen ankommt[1]), wird sich der Partialdruck p_1 einer Komponente in einer Mischung zu dem Dampfdruck $p_{1,0}$ der reinen Komponente verhalten wie N_1 zu $N_1 + N_2$.

Zusammenfassung.

Es werden die Partialdampfdrucke von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ in deren Schmelzen über das ganze Mischungsbereich bei 660°, 700°, 740° und 780° C gemessen. Es ergibt sich, dass die Schmelzen ideale Lösungen sind, in denen das Raoultsche Gesetz über den ganzen Mischungsbereich gilt. Die molaren Verdampfungswärmen für $PbCl_2$ und $PbBr_2$ im reinen und gemischten Zustand ergeben sich im ganzen untersuchten Temperaturbereich zu 28400 cal.

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 901.

Danzig, Analyt. Abt. d. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.

März 1930.

Ein neuer quantitativer Fall potentialbestimmender Ionenadsorption.

Bemerkungen zur Arbeit von B. Bruns und A. Frumkin[1]).

Von

E. Lange und R. Berger.

(Mit 1 Fig. im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 30.)

Die vor kurzem für die potentialbestimmende Ionenadsorption an mehreren Systemen empirisch gefundene Adsorptionsisotherme $\Delta x \sim \Delta \ln a$ erweist sich, wie aus Messungen von B. Bruns und A. Frumkin an platinierter Kohle indirekt hervorgeht, unter den dort gegebenen Versuchsbedingungen auch für die Wasserstoffelektrode experimentell bestätigt.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[2]) wurde über die potentiometrische Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der potentialbestimmenden Ionenadsorptionen am System $AgJ—AgJ$-Lösung berichtet. Es hatte sich dabei ergeben, dass in guter Annäherung $\Delta x \sim \Delta \ln a$ ist, wenn x die unter sonst gleichbleibenden Bedingungen adsorbierte Menge potentialbestimmender Ionen und a die Aktivität derselben in der Lösung darstellt. An Hand einer Zusammenstellung wurde darauf hingewiesen, dass dieser Befund auch an einigen anderen Systemen gültig ist, daher wohl allgemeinere Bedeutung hat. Es war in Aussicht genommen, die Prüfung dieser Frage auch auf das wichtige System „H_2 in platiniertem Platin gelöst — H-Ionen in Lösung" auszudehnen.

Nun scheint bereits aus den eben erschienenen interessanten Befunden von B. Bruns und A. Frumkin[1]) über die Gasbeladung aktivierter platinierter Kohle hervorzuheben, dass auch hier die Konzentrationsabhängigkeit nach obiger Beziehung auf Grund der Tabelle 1, S. 131 der genannten Arbeit darstellbar ist (Tabelle 1). In graphischer Darstellung (Fig. 1) erkennt man, dass diese Beziehung ziemlich gut erfüllt ist. Man braucht nur mit Bruns und Frumkin anzunehmen, dass bei konstantem H_2-Partialdruck in der metallischen Oberfläche im Sinne

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 125. 1930. Ferner A. Frumkin, Koll. Z. **51**, 123. 1930. Vgl. auch A. Frumkin und A. Obrutschewa, Z. anorg. Ch. **158**, 84. 1926.
[2]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **35**, 171. 1930.

Tabelle 1. Verbrauchter Wasserstoff bei Übergang zu verschiedener Alkalität.

Alkalität der Endlösung		Akt. Koeff.	Aktivität a_{NaOH}	$\log a_{NaOH}$	$-\log a_{H^+}$ $= -14 - \log a_{NaOH}$	Verbrauchter H_2 in cm³
Mol/kg	Mol/Liter					
0·0001	0·0001	0·99	0·000099	0·996 — 5	— 9·996	0·20
0·0014	0·0014	0·98	0·00137	0·136 — 3	— 11·136	1·20
0·0201	0·0203	0·89	0·0181	0·255 — 2	— 12·255	2·40
0·354	0·359	0·73	0·262	0·416 — 1	— 13·416	3·32
1·101	1·154	0·70	0·808	0·914 — 1	— 13·914	3·70
2·710	2·986	0·83	2·48	0·393	— 14·393	4·06

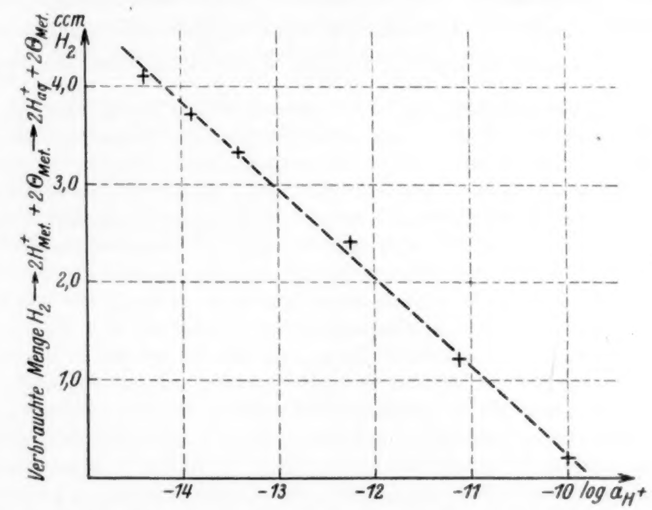


Fig. 1. Zusammenhang zwischen verbrauchtem H_2 bzw. in Lösung gegangener H^+-Ionen und (in zunehmender Alkalität) erreichter Endaktivität a_{H^+}.

einer Sättigungskonzentration stets dieselbe Menge H gelöst ist, unabhängig von der elektrischen Ladung, also auch von dem Ursprung des H, sei es aus der Gasphase als H_2-Molekül oder aus der Lösung als H^+. Bei Erhöhung der H-Ionenaktivität in der Lösung um da muss aus thermodynamischen Gründen das Phasengrenzpotential um $dE = \frac{RT}{F} d \ln a$ positiver werden, indem sich eine entsprechende Menge H-Ionen aus der Lösung auf dem Metall abscheidet, gleichzeitig die lösungsseitige Belegung der Doppelschicht negativer wird und eine äquivalente Menge H_2 aus dem Metall in die Gasphase übergeht.

Umgekehrt wird bei steigender Alkalität die entsprechende H_2-Menge verbraucht. Dies ist um so bemerkenswerter, als für diese Prüfung nur die Konzentrationsabhängigkeit der metallseitigen Adsorption, nicht die immerhin erst durch weitere Versuche erschlossene Absolutgrösse der Adsorption zugrunde gelegt zu werden braucht. Es ist sogar gleichgültig, ob man annimmt, dass das Metall auf der Kohle — durch überschüssige „gelöste" H-Ionen — positiv und die Lösung durch elektrostatisch angezogene, hydratisierte Anionen negativ oder dass das Platin durch überschüssige Elektronen negativ und die Lösung durch hydratisierte Kationen (Na^+aq) positiv geladen ist. Es wäre wohl noch genauer zu prüfen, unter welchen Bedingungen (welches Konzentrationsgebiet, ob konstante Neutralsalzkonzentration erforderlich ist, usw.) diese Beziehung für die Wasserstoffelektrode erfüllt ist.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abt.

15. April 1930.

Bücherschau.

Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, herausgegeben von ALFRED HAY. Bd. III: Photochemie und photographische Chemikalienkunde, bearbeitet von A. COEHN, G. JUNG und J. DAIMLER. Julius Springer, Wien 1929.

Die beiden in diesem zweiten erschienenen Teil des Handbuchs behandelten Gebiete gehören lediglich historisch zusammen und müssen daher gesondert besprochen werden.

Die „Photochemie" von COEHN und JUNG (S. 1 bis 178) ist als eine ausserordentlich erfreuliche Bereicherung der deutschen photochemischen Literatur zu betrachten. Aus dem Inhalt ist allerdings nicht ohne weiteres die originelle Art der Darstellung zu ersehen. Sie enthält nach einem I. kurzen einleitenden Kapitel, II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie, III. Chemische Wirkungen des Lichts vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, IV. Die Quantenregeln in der Photochemie, V. Die Sekundärreaktionen, VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen, VII. Leuchtreaktionen.

Die Autoren wenden sich sofort an einen chemisch und physikalisch-chemisch weitgehend bewanderten Leser, behandeln zunächst das LAMBERT-BEERsche Absorptionsgesetz und die Regeln für die Beziehungen zwischen absorbierter Energie und photochemischem Umsatz. Dann werden die technischen Hilfsmittel zur Untersuchung lichtempfindlicher Vorgänge, Lichtquellen, Lichtfilter (mit einer sehr nützlichen grossen Tabelle brauchbarer Filterkombinationen), Monochromatoren und die Methoden zur Messung der absorbierten Energie besprochen. Hierher würde der kurze klare Abschnitt über die Grundbegriffe der Photometrie, den die Verfasser erst auf S. 152 bis 158 bei den Leuchtreaktionen bringen, wohl sinngemäss gehören. Das III. Kapitel bringt ausführlich das bisher Bekannte über die Beziehungen zwischen den vektoriellen Eigenschaften der Strahlung und den photochemischen Wirkungen, die WIENERschen Grundvorstellungen und den vom Referenten aufgefundenen Effekt der polarisierten Strahlung, Erscheinungen, die hier zum erstenmal in einem Lehrbuch der Photochemie besprochen werden. Ausserordentlich angenehm ist im IV. Kapitel die grosse Tabelle der bisher vorliegenden experimentellen Prüfungen der Quantengesetzmässigkeiten in der Photochemie und die eingehende Behandlung der wesentlichen experimentellen Untersuchungsmethoden. Hierzu gehören auch die Diskussion des Mechanismus des Primärprozesses vom Standpunkt der modernen Atomtheorie und der sensibilisierten Reaktionen. Im V. Kapitel über die Sekundärreaktionen werden die Kettenreaktionen, die Temperaturkoeffizienten und die stationären Zustände bei photochemischen Vorgängen behandelt, alles Erscheinungen, die nur durch die normale Dunkelkinetik geregelt werden. Es ist natürlich, dass bei den sehr klaren Diskussionen vom theoretischen Standpunkt die einzelnen typischen Beispiele an verschiedenen Stellen erwähnt und von verschiedenen Seiten beleuchtet werden. Ihre Zusammenstellung von mehr systematischem Standpunkt geschieht dann in dem umfangreichen VI. Kapitel, das besonders dem Anfänger auf photochemischem Gebiet empfohlen sei. Das VII. Kapitel von 25 Seiten behandelt schliesslich eingehend die Leuchtreaktionen, deren Studium in den letzten Jahren so viel zur Erkenntnis des Mechanismus der chemischen Reaktionen beigetragen hat.

Es ist den Herren COEHN und JUNG in ganz ausgezeichneter Weise gelungen, in ihrer Darstellung die experimentellen Grundlagen der Photochemie und die ausführliche Beschreibung der Versuche mit der Besprechung der theoretischen Ergebnisse auf nicht allzu grossem Raum zu vereinigen. Dass hierbei manches fortgelassen werden musste, ist selbstverständlich, aber die typischen Fälle wurden in genügender Vollständigkeit behandelt.

Der zweite grosse Abschnitt des Handbuchs „Photographische Chemikalienkunde" von JOSEF DAIMLER (S. 179 bis 284) ist „in erster Linie für alle jene bestimmt, welche die in der Photographie verwendeten Chemikalien erzeugen, vertreiben oder verbrauchen". „Dem Chemiker soll sie das zeitraubende Nachschlagen der Spezialliteratur ersparen." Dieses Ziel hat der Verfasser durchaus erreicht. Eine eingehende Besprechung gehört nicht in den Rahmen dieser Zeitschrift, doch seien die wissenschaftlich photographisch interessierten Leser u. a. auf die sehr guten Abschnitte über „Entwickler" und „Farbstoffe" hingewiesen.

Leider enthält der Band nur ein gemeinsames Namen- und Sachregister für beide sachlich wenig zusammengehörige Teile. Die Ausstattung des Bandes und die Figuren mit ihren erklärenden Unterschriften sind sehr gut. *Fritz Weigert.*

Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie, von Prof. Dr. A. v. ANTROPOFF und Dr. M. v. STACKELBERG. Die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen in graphischer Darstellung auf 29 Tafeln, nebst einer Tafel mit Zeichenerklärungen und einem Textband mit 19 Figuren und 26 Tabellen. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1929. Preis in Kartonmappe M. 40.—, in Leinenmappe M. 42.—. Grösse 30 × 37 cm.

Graphische Darstellungen können oft sehr nützlich sein und dem Beschauer mit einem Blick ebensoviel sagen, wie er durch längeres Studium von Tabellen erfahren kann. Sie müssen dann allerdings erstens übersichtlich sein und zweitens erlauben, wenigstens angenäherte Zahlenwerte zu entnehmen. Von den im vorliegenden „Atlas" gegebenen Tafeln muss man leider sagen, dass sie diese Bedingungen in den meisten Fällen nicht erfüllen. Die Verfasser haben versucht, viele Eigenschaften der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen durch Symbole anzugeben und in die von v. ANTROPOFF angegebene Anordnung des periodischen Systems einzuordnen. Manchmal erhält man dabei ein übersichtliches Bild, z. B. bei Tafel 17, aus der zu entnehmen ist, dass die Elemente auf der rechten Seite der Tafel salzartige, die auf der linken flüchtige und die in der Mitte keine Hydride bilden. Viele Tafeln zeichnen sich dagegen durch Unübersichtlichkeit aus, wofür als Beispiel nur Tafel 3 „Atomdurchmesser" genannt sein soll, auf der man vor lauter Linien, Dreiecken, Punkten und Kreuzen überhaupt keine Zusammenhänge mehr sieht. Abgesehen davon, dass das periodische System sich wirklich nicht zur Darstellung aller Eigenschaften der Elemente eignet, wird die Benutzbarkeit des Atlas noch dadurch stark vermindert, dass auf den Tafeln selbst keine Zeichenerklärung und meist auch kein Koordinatenmassstab vorhanden ist, so dass auch ein Abschätzen der Zahlenwerte nicht möglich ist.

Der den Tafeln beigegebene Textband von 64 Seiten enthält zahlreiche nützliche Tabellen. *J. Estermann.*

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Teil 13, Abt. IV, Lieferung 322. J. L. PARKINSON, Methoden zur Untersuchung des Energieumsatzes in Muskeln und Nerven. Mit 38 Figuren. E. ABRAMSON, Die Arbeitsmaschine JOHANSSONS. Mit 8 Figuren. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1930.) Brosch. M. 7.—.

ADERS, Einfluss des Alterns auf das Verhalten weichen Stahles bei Schwingungsbeanspruchungen. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Bd. I, Lieferung 8. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1929.) Geh. M. 1.80.

BRÜCKNER, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie. Teil I. Technische Fortschrittsberichte. Bd. XXII. Mit 9 Figuren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 14.50, geb. M. 16.—.

BRUHAT, Traité de Polarimétrie. (Edition de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, 165 Rue de Sèvres, 3 et 5 Boulevard Pasteur, Paris 1930.) Fr. 65.—.

CALVERT, Diatomaceous Earth. (Chemical Catalog Company, New York 1930.) Geb. $ 5.—.

CORSE, Bearing Metals and Bearing. (Chemical Catalog Company, New York 1930.) $ 7.—.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. System-Nr. 59. Eisen. Abt. B, Lieferung 2. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930.) M. 32.—, bei Subskription auf das ganze Werk M. 25.—.

HAAS, Einführung in die theoretische Physik. Bd. I. Mit 67 Figuren. 5. und 6. umgearbeitete und verbesserte Aufl. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930.) M. 15.—.

Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft. Herausgegeben von K. MEMMLER. Mit 246 schwarzen Figuren im Text und auf 10 Tafeln. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Brosch. M. 57.50, geb. M. 60.—.

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von C. DOELTER und H. LEITMEIER. Bd. IV, 17. Bogen 11 bis 20. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 8.—.

HEMMELMAYR, Chemische Technologie für Bauingenieure und verwandte Berufe. Mit besonderer Berücksichtigung der Studierenden. Enkes Bibliothek für Chemie und Technik. Bd. XVII. Mit 39 Figuren. Brosch. M. 7.—, geb. M. 8.50. Bd. XVIII. Mit 27 Figuren. Brosch. M. 7.—, geb. M. 8.50. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.)

HERZ, Leitfaden der theoretischen Chemie. 4. Aufl. Mit 34 Figuren. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.) Brosch. M. 17.—, geb. M. 19.—.

LINCK, Ernst Abbe. Rede zum Gedächtnis seines 25. Todestages am 14. Januar 1930. (Gustav Fischer, Jena 1930.) Brosch. M. 1.60.

MEYERSON, Identität und Wirklichkeit. Deutsch von KURT GRELLING. Mit einer Vorrede von Prof. LEON LICHTENSTEIN. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 21.—, geb. M. 24.—.

Mines Department. Safety Papers Nr. 6. The Use of Chains and Other Gear for Hauling and Lifting. (Majesty's Stationery Office, London 1930.) 6 d net.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung Düsseldorf. Herausgegeben von FRIEDRICH KÖRBER. Bd. XI, Lieferung 1 bis 23. 396 Seiten mit 304 Figuren. (Verlag Stahleisen G. m. b. H., Düsseldorf 1929.) Brosch. M. 48.50, geb. M. 52.—.

Mitteilungen der Strassenbauforschungsstelle Ostpreussen an der Technischen Hochschule Danzig. Heft 2. K. A. HOEPFNER, Untersuchungen über die Viscosität bituminöser Stoffe und deren gesetzmässige Zusammenhänge. (Carl Heymanns Verlag, Berlin.) Brosch. M. 6.—.

NEIL KENSINGTON ADAM, The Physics and Chemistry of Surfaces. (Oxford University Press, London 1930.) sh 17.6.

Publications of the Safety in Mines Research Board. Volume IV. 1928. (Reports and Papers Relating to Research with Coal Dust, Firedamp and other Sources of Danger in Coal Mines 1929.) 2 d net.

RABINOWITSCH und THILO, Periodisches System. Geschichte und Theorie. Mit 50 Figuren und 49 Tabellen. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.) Brosch. M. 27.—, geb. M. 29.—.

Safety in Mines Research Board. Paper Nr. 57. Mine Rescue Apparatus: The S. M. R. B. Gas Mask. By S. H. KATZ and C. S. W. GRICE. 9 d net.

SCHMIDT, Jahrbuch der organischen Chemie. XIV. Jahrgang. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1930.) Brosch. M. 24.—, $ 36.—, geb. M. 27.—, $ 40.50.

Second Series of Stereoscopic Photographs of Crystal Models with stereoscope. (Adam Hilger, London.) £ 1.4.9.

STOCK und STÄHLER, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. 4. Aufl. (Julius Springer, Berlin 1930.) Kart. M. 7.80.

The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University. Vol. IX, Nr. 1. (Tôhoku Imperial University, Sendai, Japan 1929.)

Veröffentlichungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem. Herausgegeben von W. EITEL. Bd. III. Mit 80 Figuren. (Friedrich Vieweg & Sohn, AG., Braunschweig 1930.) Kart. M. 36.—.

Von den Kohlen zu den Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Bd. II. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930.) Brosch. M. 11.—, geb. M. 13.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 148

MIT 106 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Ku

Ku

E.

P.

H.
E.

M.

K.

Eri

R. B

HOU
I. K

F. W

ALF

EMI

E.

Eri

H.

Bor

D.

Nik

P. D
ABD

ART

Inhalt von Band 148.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Mai 1930.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben im Juni 1930.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben im Juni 1930.

Heft 5.

Ausgegeben im Juni 1930.

Heft 6.

Ausgegeben im Juni 1930.